

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

ВІСНИК
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 48 (1269) 2017

Збірник наукових праць

Видання засновано у 1961 р.

Харків
НТУ «ХПІ», 2017

Вісник Національного технічного університету «ХПІ», Збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – 110 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.С. 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. Єпіфанов, 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. Морачковский, 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:

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.;

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

А.М. Каратєєв, д-р хім. наук, проф.; Г.В. Лісачук, д-р техн. наук, проф.;

О.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.; М.О. Подустов, д-р техн. наук, проф.;

М.Д. Сахненко, д-р техн. наук, проф.; С.О. Слобідський, 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.; И.В. Левицкий, д-р техн. наук, проф. (Минск, Республика Беларусь);

H.B. Fischer, Dr.-Ing., Prof. (Weimar, Bundesrepublik Deutschland);

N. Lesnych, Dr.-Ing., Prof. (Weimar, Bundesrepublik Deutschland); M.J. Ciak, Dr. hab. inż., Prof. (Olsztyn, Polska);

I.V. Rusu, Doctor habilitat în Științe tehnice, Prof. (Chișinău, Republica Moldova)

*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 № 11 від 22 грудня 2017 р.

УДК 621.793.620.172

А. В. БАШТА**ВПЛИВ ФІЗИЧНИХ ПОЛІВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МІЦНОСТІ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Важливою науково-прикладною задачею є вирішення проблеми подовження терміну роботи малоресурсних деталей машин і апаратів виробничої та переробної промисловості. В роботі проведено дослідження впливу ряду фізичних полів на механічні характеристики приповерхневих шарів конструкційних матеріалів. Значне підвищення зносостійкості, корозійної стійкості та витривалості робочої поверхні проблемних деталей дозволить значно подовжити їх експлуатаційний ресурс.

Ключові слова: приповерхневий шар матеріалу, зносостійкість, фізичне поле, витривалість, залишкові напруження, малоресурсні деталі, зміцнюючі покриття, границя втоми.

Важной научно-прикладной задачей является решение проблемы продления срока работы малоресурсных деталей машин и аппаратов производственной та перерабатывающей промышленности. В работе проведено исследование влияния физических полей на характеристики прочности приповерхностных слоев конструкционных материалов. Значительное повышение износостойкости, коррозионной стойкости та выносливости рабочей поверхности проблемных деталей позволит существенно продлить их эксплуатационный ресурс.

Ключевые слова: приповерхностный слой материала, износостойкость, физическое поле, выносливость, предел усталости, остаточные напряжения, малоресурсные детали, упрочняющие покрытия.

To extend life time of short-life machine parts and apparatus of manufacturing and processing industries is an important scientific and applied problem nowadays. The author studies the influence of a number of physical fields on the mechanical properties of surface layers of structural materials. The impact of different in composition gaseous environments on high-temperature creep of samples from chemically pure molybdenum in conditions of linear stress state was analyzed and the results are presented. The experimental curves of wear resistance are presented which show the boundaries of fatigue of sample from constructional heat-resistant metals and their alloys, working surfaces of which are treated with laser radiation, laser acoustic irradiation, gas-flame and arc spraying.

The wear-resistant coating is formed on the working surface of machine parts under the influence of physical fields, different in nature and operation, and it can significantly improve the corrosion resistance, wear resistance and fatigue resistance of high-failure parts of material and significantly extend their service life.

Keywords: surface layer of the material, durability, physical field, endurance, residual stress, short-life machine parts, hardened surfacing, fatigue limit state.

Вступ. Суттєве здорожчання легуючих металів і практична відсутність переважної більшості з них в Україні, спонукають шукати шляхи вирішення проблем покращення характеристик міцності матеріалів, що використовуються під час виготовлення деталей машин та апаратів сучасних виробництв. Розробка і створення нових матеріалів потребує значних матеріальних і технологічних затрат, а також довготривалих досліджень їх фізико-механічних характеристик. Модифікація ж широкоживаних і добре відомих у промисловості металів під конкретні її потреби є значно перспективнішим вирішенням цих проблем. Поліпшення характеристик міцності робочої поверхні деталей шляхом обробки її певними фізичними полями, а саме: високотемпературними газово-йонними середовищами, лазерно-радіаційними і лазерно-акустичними хвилями, електроконтактним припіканням порошкових матеріалів та ін., дає можливість суттєво модифікувати і значно розширити межі їх використання у виробництві.

Метою роботи у відповідності до розроблених методик є дослідження впливу ряду фізичних полів на

такі характеристики міцності як короткотермінова повзучість, втома, твердість та зносостійкість досліджуваних матеріалів.

До першого напрямку досліджень по покращенню характеристик міцності конструкційних матеріалів можемо віднести експериментальні роботи по визначенню впливу фізичних полів на повзучість хімічно чистого молібдену, шляхом дифузійної обробки його поверхні високотемпературними газовими середовищами. Методика експериментальних досліджень включала визначення довговічності зразка, що знаходився під одноосним навантаженням в зоні дії високотемпературного газового середовища. Експериментальні дослідження повзучості молібдену, що піддавався впливу азотно-воднево-аміачних сумішей, проводилися на модернізованій установці, яку було створено в Інституті проблем міцності НАН України [1].

Експериментальні дослідження проводилися у три етапи:

1. Нагрівання зразка до температури 500 °С з попереднім 20 % навантаженням від обумовленого і потім 30-хвилинна витримка.

2. Нагрівання в кварцовому реакторі робочої зони зразка та відповідного високо очищеного газового середовища до температури 1000 °С.

3. Обумовлене в експерименті ступеневе навантаження зразка з молібдену у високотемпературному газовому середовищі з автоматичним записом діаграми деформування.

що у порівнянні з інертним середовищем, найбільше зміцнення молібдену відбувається під дією чистої азотно-водневої суміші, а найбільше падіння міцності – в умовах наявності в азотно-водневій суміші газоподібного аміаку (рис. 1).

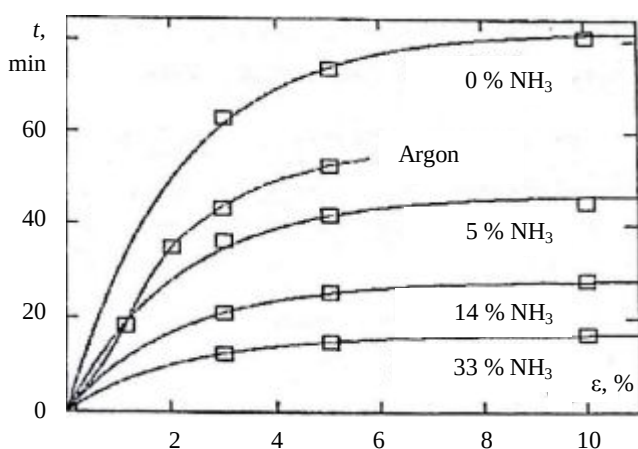
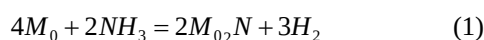


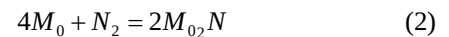
Рис. 1 – Діаграми повзучості молібдену у високотемпературному азотно-водневому та аміачному газовому середовищі

Визначаючи вплив хімічних процесів на повзучість молібдену, вважаємо, отримані результати обумовлені тим, що у випадку реакції



в інтервалі температур (500 ÷ 1000 °С), вільна енергія Гіббса є великою негативною величиною. Тобто, ця реакція є інтенсивною у будь-якому газовому середовищі, що містить аміак. Саме його наявність приводить до глибокого внутрішнього азотування із утворенням великодисперсних нітридних з'єднань, які й викликають таке падіння міцності матеріалу. Крім топохімічної взаємодії аміаку з молібденом у даних умовах відбувається його інтенсивний дисоціативний розпад. Добре відомо, що молібден і його нітриди – досить хороші каталізatori такої реакції [2]. Тому, інтенсивний гетерогенно-каталітичний процес на поверхні зразків молібдену також сприяє падінню його міцності внаслідок наявності каталітичної корозії приповерхневих шарів.

В азотноводневій суміші азотування цих шарів молібдену відбувається лише за реакції:



Така реакція термодинамічно можлива у досліджуваному інтервалі температур, але вільна енергія Гіббса для неї істотно менша, ніж для першої реакції. Досить міцна молекула азоту N_2 (на відміну від аміаку NH_3) досить повільно дисоціює на атоми. Зважаючи на те, що $M_{02}N$ звичайно не можливо одержати прямим синтезом із вільних елементів, можемо стверджувати, дисоціація молекули азоту на атоми легше всього відбувається там де є надлишок вільної енергії. Такими зонами є виходи дислокацій, ділянки нерівноважних граней із малою ретикулярною щільністю та ін. А, оскільки, гідрування нітридних утворень молекулами водню газової суміші відсутнє, то можливо у цьому випадку виникають дрібнодисперсні нітридні фази або дофазові утворення, що і призводять до дисперсійного зміцнення самого матеріалу. Для такої реакції, що є зворотною реакції (1), вільна енергія Гіббса, яка є досить великою позитивною величиною, унеможлиблює її протікання у вказаному інтервалі температур.

Отримані експериментальні результати узгоджуються із висновками робіт [3 – 6], де з позицій термодинаміки обґрунтовано формування нітридів деяких тугоплавких металів (у тому числі і молібдену) в атмосфері аміаку, а твердих розчинів у атмосфері азоту. Таким чином, змінюючи хімічний склад у приповерхневих шарах вказаних металів, маємо можливість формувати композитність їх структури.

Аналіз експериментальних даних поведінки зразків із молібдену в агресивних газових середовищах дозволив провести аналітичну апроксимацію кривих повзучості у координатах (ϵ, t) за фіксованих у часі величин деформацій.

Згідно отриманих даних першої кривої, скориставшись методом найменших квадратів, у координатах $(t - \epsilon)$ було побудовано залежність у формі:

$$t = \psi(1 - e^{-\beta\epsilon}) \quad (3)$$

Нами було визначено числові значення коефіцієнтів залежності (3) – $\psi = 16,7$; $\beta = 0,46$. Нажаль, аналітичну залежність для отриманих кривих повзучості у стандартній формі (експонентну або степеневу), використовуючи лише одну функцію обраного класу у координатах $(t - \epsilon)$, виявити не вдалося [7].

Але, виходячи із цілей дослідження, а саме побудова кривих повзучості для різних концентрацій (с)

газоподібного аміаку, знайдених співвідношень виявилось достатньо (рис. 2).

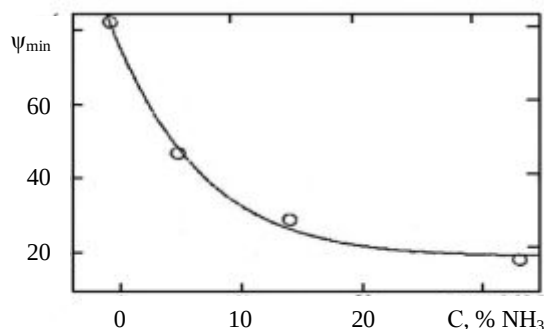


Рис. 2 – Крива регресії повзучості на концентрацію аміаку у високотемпературній азотно-водневій газовій суміші

Фіксуючи параметр функції повзучості (β), за методом найменших квадратів знаходимо параметр (ψ) для трьох інших кривих повзучості.

Значення параметрів функції повзучості для чотирьох кривих, які показані на рисунку 1, разом із точками, що відповідають експериментальним даним, наведені у таблиці 1.

Таблиця 1 – Параметри функції повзучості для експериментальних кривих молибдену

	1	2	3	4
ψ	16,7	28,2	46,6	82,4
β	0,46			

Згідно з формулою (3) параметр (ψ) є граничним часом спостереження за умови необмеженої повзучості ($\lim_{t \rightarrow \infty} t = \psi$). Відтак, крива регресії довговічності (ψ) на концентрацію (c) матиме такий вигляд (рис. 2).

Її аналітична залежність матиме такий вигляд:

$$\psi(c) = \exp(-0,15 + 4,17c) + 17,47 \quad (4)$$

Коефіцієнт кореляції ν між значеннями (c) і (ψ) становить 0,9993, а максимальна похибка даних залежності (4) і дослідних даних не перевищує 3 хв.

Напівемпірична залежність (4) дозволяє побудувати для неї криві повзучості, визначивши параметр (ψ) за формулою (3), для довільної концентрації газової суміші (c) [8]. Отже, отримана аналітична залежність дозволяє, в першому наближенні, проводити апроксимацію кривих високотемпературної повзучості молибдену в агресивному газовому середовищі, і залежно до відсоткового відношення зазначених газових сумішей, прогнозувати повзучість молибдену в зазначених умовах.

Другим напрямком досліджень, що проводилися нами, було визначення впливу фізичних полів на механічні характеристики матеріалів шляхом їх лазерно-радіаційно-акустичного опромінення [9, 10, 11]. Така обробка матеріалу дає можливість змінювати структуру приповерхневих шарів, отримуючи загальну неоднорідність у поперечних перерізах зразків.

Експериментальні дослідження по визначенні міцності матеріалів на втому проводилися на зразках, які виготовлені з пружинної сталі 65Г, литого титану ТЛ5 та тугоплавких вольфрамо-титанових сплавів ВТ8 і ВТ10, що піддавалися обробці вказаними фізичними полями. Модернізована випробувальна установка ЧКЗ-1, силовий блок якої приведено на рисунку 3, створена в Інституті проблем міцності НАН України дозволяє проводити випробування матеріалів на втому під час чистого кругового згину в умовах нормальних температур.

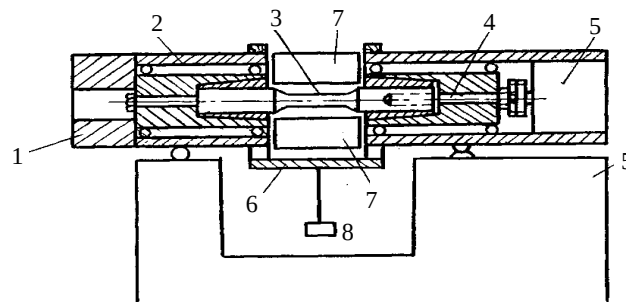


Рис. 3 – Схема силового вузла установки ЧКЗ-1

Особливістю вузла навантаження є не лише широкий діапазон амплітуд повторно-змінних механічних напружень (від 100 Па до 880 МПа), але і досить висока точність встановлення та підтримання навантаження, що діє на зразок. Відносна похибка визначення амплітуд повторно-змінних навантажень не перевищує 1,5 % за частоти коливань від 10 до 120 гц. Випробування проводили на круглих стандартних зразках із концентратором конічної форми у робочій зоні (рис. 6б), а також на круглих галтельних (рис. 4) довжиною 140 мм.

У процесі роботи партія зразків ділилася на декілька рівних частин, які у подальшому підлягали обробці вказаними фізичними полями. Тривалість, рівень впливу та інтенсивність фізичного поля на кожну окрему партію зразків визначали дослідним шляхом. Результати випробувань зразків, що піддавалися дії одного фактору, чи їх комбінації, порівнювалися й аналізувалися із даними еталонної (необробленої) партії. Для зменшення похибки вимірювань, під час статистичної обробки результатів досліджень, проводилися розрахунки основної відносної похибки і порівнювалися із нормативними значеннями.

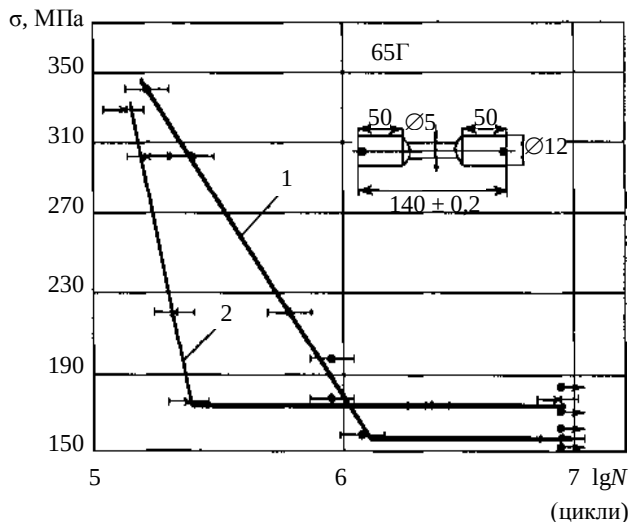


Рис. 4 – Криві втоми сталі 65Г: 1 – еталонна, 2 – лазерне опромінення.

Визначення характеристик міцності композитної, після лазерної, радіаційної та акустичної обробки, структури матеріалів проводилося на зразках, виготовлених із вказаних вище металів. Для рівномірного розподілу енергії мілісекундних імпульсів лазерного опромінення по поверхні зразка і для запобігання плавленню металу у локальних місцях використовували епоксидно-полімерне з алюмінієвим порошковим наповнювачем покриття його робочої зони.

Аналіз експериментальних даних, а також криві втоми зразків із 65Г (рис. 4) дозволяють стверджувати, що після лазерної обробки (крива 2) у приповерхневих шарах матеріалу відбувалося крихке руйнування, яке призводило до відчутного зменшення його міцності. За допомогою термопар також визначено, що після лазерної обробки, зразки під час випробування нагрівалися набагато інтенсивніше порівняно з еталонними.

Відомо, що величина температури нагрівання зразків під час циклічних навантажень залежить як від величини діючих напружень [12], так і від швидкості руху вільних дислокацій [13]. Тому можна стверджувати, що зменшення міцності на втому зразків із 65Г, що піддавалися лазерному опроміненню, відбувалося через появу залишкових напружень в приповерхневих шарах матеріалу внаслідок зміни його структури. Аналіз даних показав, що для загартованих і оброблених лазером зразків із цього металу характерним є зниження витривалості практично на всьому діапазоні високих значень напружень. У той же час, за напружень близьких до границі витривалості її величина зростає на 10 – 15 % за рахунок, як ми вважаємо, меншого впливу приповерхневих залишкових напружень. Дослідження зразків після випробувань дало

можливість встановити дві характерні зони їх руйнування: крихка – в приповерхневому шарі, в'язка – в основному тілі зразка.

Відмічене незначне зниження мікротвердості робочої поверхні зразків зумовлене, на наш погляд, виникненням у периферійних шарах певних зон залишкових напружень, викликаних лазерним опроміненням.

Експериментально встановлено, що комбінована обробка лазерно-акустичним опроміненням поверхні робочої зони зразків, виготовлених із сплаву ТЛ5, дозволяє досягти відчутного збільшення витривалості практично протягом усього діапазону випробувань (рис. 5а).

На відміну, витривалість зразків із вольфрамтитанових сплавів ВТ8 і ВТ10, робоча зона яких оброблена лазерно-радіаційним опроміненням (рис. 5б та рис. 5в) знижується за високих діючих напружень.

Величина границі витривалості при цьому зросла на 12 – 18 % порівняно зі значеннями зразків у вихідному стані. Знову ж таки, як і для зразків із сплаву 65Г, змінюється сам характер руйнування матеріалу від втоми. Так, якщо у вихідному стані (еталонна партія зразків) матеріал руйнувався із ознаками крихкого руйнування, то після лазерно-акустичного їх опромінення спостерігалися вже характерні ознаки пластичного руйнування. В епіцентрах виникнення акустичних хвиль великої амплітуди, як показали подальші дослідження, метал не вступає в реакцію із кислотою травлення шліфів, а гістограми розподілу мікротвердості по поверхні зразка вказують на незначне її збільшення. Щільність потужності під час лазерного опромінення становила $P = 1 \cdot 10^9$ Вт/см².

Як показали результати механічних випробувань на втому в умовах дії симетричних циклічних навантажень, комбіноване лазерно-радіаційне опромінення робочої поверхні зразків із ВТ8 і ВТ10, призводить до суттєвого (18 %) зростання значення величини границі їх витривалості.

Таке зміцнення зразків відбулося після комбінованої дії, спочатку лазерне азотування, а потім радіаційне опромінення їх поверхні. Лазерне азотування зразків проводилося в середовищі рідкого азоту. Промінь лазера падав на поверхню зразка і, пройшовши через шар рідкого азоту, спричиняв вибухове його випаровування з утворенням нітридів титану у його приповерхневих шарах. Тривалість лазерного імпульсу становила $t = 50$ н.с. Довжина хвилі та щільність потужності випромінювання складали відповідно $\alpha = 1,06$ см і $P = 1 \cdot 10^9$ Вт/см².

За такого методу обробки поверхні зразка мікротвердість титанового сплаву H_v в приповерхневих шарах зростає на 35 – 38 %. В той же час спостерігалось падіння міцності зразків за значних величин діючих напружень.

Це зумовлене, як ми вважаємо, в першому випадку утворенням твердих нітридів титану в цих шарах, а у другому – утворенням нітридних зерен, що призводить до виникнення далекодіючих полів залишкових напружень, які і впливають на падіння міцності.

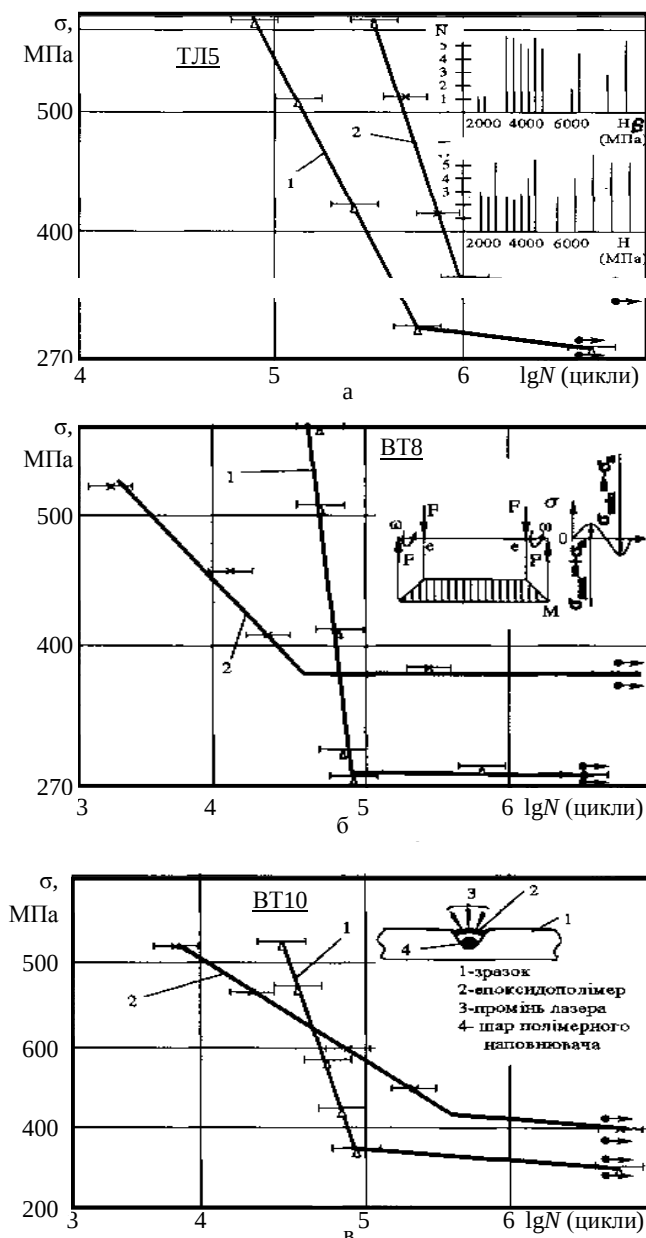


Рис. 5 – Криві втоми: а – TL5 (1 – еталонна, 2 – лазерно-акустичне опромінення), б – BT8 (1 – еталонна; 2 – лазерно-радіаційне опромінення), в – BT10 (1 – еталонна; 2 – лазерно-радіаційне опромінення).

Послідуюче радіаційне опромінення азотованої поверхні зразків із цих сплавів, як уже відмічалось,

дає змогу суттєво змінювати її структуру і впливати на поля вказаних залишкових напружень.

Шляхом подрібнення нітридних зерен радіаційне опромінення дозволяє усереднювати і навіть знижувати величини цих напружень.

Отже, лазерно-радіаційна обробка поверхні зразка дає можливість, із одного боку, поліпшити його зносостійкість за рахунок зростання твердості приповерхневих шарів металу, а з іншого – помітно зменшити вплив залишкових напружень у цих шарах. Тому, за напружень близьких до границі витривалості, де вагомість впливу залишкових напружень значно зменшується, її величина помітно зростає.

Таким чином, є підстави стверджувати, що комбінована лазерно-акустична, як і лазерно-радіаційна обробка елементів конструкцій із литого титану чи вказаних вольфрамово-титанових сплавів дає можливість суттєво підвищити опір зношуваності робочих поверхонь та рівень їх витривалості в умовах експлуатації.

Особливо актуально це для малоресурсних деталей машин і елементів конструкцій переробного виробництва. Під час їх виготовлення основним матеріалом, в переважній більшості, є нелеговані сталі, вибір яких зумовлений конструкційною міцністю і їх собівартістю. Головною умовою для подовження ресурсу експлуатації вказаних конструкційних елементів є те, щоб зовнішня робоча зносостійка поверхня не мала границі розділу із основою, а навпаки з'єднувалася, по можливості, досить широкою перехідною дифузійною зоною твердого розчину. Оскільки її відсутність в умовах знакозмінних навантажень, як показують дослідження, призводить до руйнування від втоми зміцнюючого периферійного шару на робочій поверхні і виходу деталі із ладу. Проаналізовані експериментальні дані вказують на те, що під час навантаження залежність міцності адгезійного зв'язку між поверхневим зносостійким шаром та основою є лінійно залежною від товщини цього покриття.

Цілісність композитної структури поперечного перерізу зразка забезпечується більш плавною і неперервною зміною властивостей по його висоті за рахунок наявності перехідної зони твердого розчину між поверхневим зміцнюючим покриттям і основою. Це, у свою чергу, дозволяє суттєво подовжити термін експлуатації такої деталі машини чи відповідної конструкції.

Зносостійкі та корозійностійкі сучасні покриття, що отримують шляхом вакуум-плазмової або йонно-плазмової обробки робочої поверхні малоресурсних деталей, а також за допомогою електроконтактного її припикання порошковими матеріалами, у більшій сту-

пені задовольняють цим вимогам.

Зміцнені приповерхневі шари деталей, що отримані таким чином, у декілька разів перевищують, наприклад, зносостійкість традиційних суцільних покриттів ідентичного матеріалу однакової товщини.

Вона у 3 – 6 разів вища за отриману традиційною цементацією і загартуванням та більше ніж на порядок, два перевищує вказані параметри матеріалу основи [14, 15]. Різні за природою і характером дії фізичні поля, за допомогою яких на поверхні матеріалу деталей утворюються зміцнюючі покриття, отримують як за вказаними вище методиками, так і за методиками електроконтактного припікання порошкових матеріалів, активованого газопламеневого та електродугового наплення дрітків із сталей феритного (Св-08), мартенситного (40Х13) та аустенітного класів [16, 17, 18]. Отримані покриття характеризуються товщиною від десятків – сотень мікрон до декількох міліметрів і можуть бути як зміцнюючими, так і зміцнюючовідновлюючими. Тобто, такі покриття, нанесені на вироблені в ході експлуатації ділянки робочої поверхні деталі, після відповідної шліфувальної обробки дають можливість знову використовувати їх у виробництві.

Як уже відмічалось, із збільшенням товщини покриття зростає величина залишкових напружень у ньому, а це є одним із основних факторів, що призводять до відшарування його від основи в ході експлуатації. Зміцнюючі покриття товщиною у 1 – 3 і більше міліметрів, що отримані електроконтактним припіканням порошкових матеріалів і електродуговим напленням вказаних вище сталей, характеризуються, на відміну від більшості зміцнюючих покриттів, хорошим адгезійним зв'язком із основою. Так, на думку автора роботи [19], в умовах деформування основи і використання поняття ефективних напружень як суми залишкових напружень у основі і експлуатаційних напружень у зміцнюючому покритті, є можливість провести оцінку величини залишкових напружень у ньому. Із збільшенням товщини покриття, величина цих напружень по асимптотичній кривій зменшується практично до нульових значень. А це, в свою чергу, дозволяє суттєво збільшити величину навантаження у зоні покриття – основа без ризику відшарування покриття. Таким чином, застосування зазначених методів отримання зміцнюючих покриттів дозволяє довести кратність підвищення терміну роботи малоресурсних деталей машин і апаратів харчових виробництв до рівня, що відповідає основній групі рівномірності інших її вузлів. Заміна ж деталей із дорогих матеріалів на дешеві із покриттями дає можливість покращити їх зно-

состійкість і корозійну стійкість у 1,5 – 2,0 рази, а вартість у 2 – 2,5 рази. Деталі із зміцненою поверхнею потребують чистової механічної обробки на спеціальному токарному та шліфувальному обладнанні із використанням сучасних надтвердих матеріалів. Через це міцність адгезійного зв'язку повинна мати запас, величина якого визначається вирішенням та умовами чистової обробки вказаної робочої поверхні деталей.

Слід відмітити, що одні, із вказаних методик впливу фізичних полів на структуру і характеристики приповерхневих шарів матеріалів, потребують подальшого доопрацювання і дослідження, інші можуть бути застосованими та вже використовуються у промисловому виробництві.

Контроль якості зносостійкого поверхневого покриття зазвичай проводиться металографічним, лазерно-радіаційним та іншими спеціальними сучасними методами. Експлуатація обладнання із зміцненими деталями показує, що їх масове застосування у виробництві дасть можливість суттєво скоротити тривалість і трудомісткість ремонтних робіт та збільшить термін експлуатації самого обладнання, а це, у свою чергу, значно підвищить ефективність і рентабельність самого виробничого процесу.

Висновки.

Встановлено, що вплив зазначених фізичних полів приводить до значних змін у фізико-механічних характеристиках матеріалів.

Так, за наявності в газовому азотоводневому середовищі аміаку, за рівновеликої відносної деформації, значно зростає швидкість високотемпературної повзучості і деформативності молібдену.

Натомість, у порівнянні зі станом постачання (інертне середовище), вплив чистого азотоводневого газового середовища призводить до суттєвого зміцнення приповерхневих шарів металу, і, відповідно, зменшує високотемпературну швидкість його повзучості.

Отримано аналітичну залежність, що дозволяє у першому наближенні проводити апроксимацію кривих повзучості молібдену в агресивному газовому середовищі і, залежно від відсоткового відношення зазначених газових сумішей, прогнозувати поведінку зразків із молібдену у вказаних умовах.

Лазерна обробка приповерхневих шарів більшості досліджуваних матеріалів (65Г, ВТ8, ВТ10) негативно впливає на їх характеристики втомі за значних величин діючих навантажень.

Це зумовлено, на наш погляд, зміною структури цих шарів, досить значними полями залишкових на-

пружень, а також більш інтенсивним окисленням гра-ней мікротріщин поверхонь пустот, раковин, одночасним існуванням декількох фаз металів, складним розподілом легуючих елементів, що є особливо характерним для «складних» матеріалів.

Комбінована обробка поверхні зразків фізичними полями лазерно-радіаційного та лазерно-акустичного опромінювання дозволяє за рахунок зміни структурних характеристик для однорідних матеріалів в усьому діапазоні повторно-змінних напружень (ТЛІ5), а для «складних» сплавів 65Г, ВТ8, ВТ10 – в зоні напружень близьких до границі втоми, суттєво підвищити їх витривалість, зносостійкість та корозійну стійкість.

Нааявності перехідної зони твердого розчину між поверхневим зміцнюючим покриттям і основою, дає можливість отримувати цілісність композитної структури поперечного перерізу зразка яка забезпечується більш плавною і неперервною зміною фізико-хімічних властивостей матеріалу по його висоті.

Це особливо характерно для фізичних полів, обумовлених методиками електроконтактного припикання порошкових матеріалів, активованого газопламенного та електродугового напилення.

Список літератури

1. Скуратов Л. П. Установка для испытания конструкционных материалов на растяжение при повышенных температурах в газовых средах / [Л. П. Скуратов, В. К. Яцимирский, Б. А. Ляшенко и др.] // Завод. лаб. – 1981. – № 7. – С. 90 – 91.
2. Каталитические свойства веществ: справ. / [под общ. ред. акад. В. А. Ройтера]. – К.: Наукова думка, 1968. – 1463 с.
3. Дзяди́кевич Ю. В. Шляхи підвищення жаростійкості виробів із тугоплавких металів від високотемпературного окислення / Ю. В. Дзяди́кевич // Українська наука: минуле, сучасне, майбутнє. – 2008. – Вип. 13. – С. 20 – 28.
4. Змий В. И. Реакционно-активированная диффузия и вакуумные покрытия / В. И. Змий, С. Г. Руденький. – Х.: ННЦ ХФТИ, 2010. – 158 с.
5. Смирнов С. В. Определяющие соотношения механики поврежденности для молибдена в условиях тепловой деформации / С. В. Смирнов, А. В. Нестеренко, В. П. Швейкин // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11, Ч. 3. – С. 660 – 664.
6. Самсонов Г. В. Нитриды / Г. В. Самсонов. – К.: Наукова думка, 1969. – 380 с.
7. Каминский А. А. Об одном подходе к определению характеристик деформирования вязкоупругих материалов / А. А. Каминский, М. Ф. Селиванов // Прикл. механика. – 2005. – Т. 41, № 8. – С. 41 – 50.
8. Bashka A., Selivanov M. Strength characteristics of molybdenum in high-temperature gas medium. 8-th International fracture conference guide for manuscript preparation, 07-09 nov. 2007, Istanbul, 2007. – pp. 46 – 51.
9. Баишта А. В. Методика експериментального вивчення дії фізичних полів на характеристики витривалості конструкційних матеріалів / А. В. Баишта, О. В. Горик, В. А. Леоніць // 46-а Наукова конференція викладачів, наукових працівників аспірантів та студентів Полтавського інженерно-будівельного університету, 7-9 квіт. 1994 р.: тези доп. – Полтава, 1994. – С. 142.
10. Баишта А. В. Вплив лазерно-радіаційних полів на характеристики міцності сплаву ВТ8 / А. В. Баишта, В. А. Леоніць, О. В. Горик // 48-а Наукова конференція викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів Полтавського інженерно-будівельного університету, 10-12 квіт. 1996 р.: тези доп. – Полтава, 1996. – Ч. 3. – С. 86.
11. Баишта А. В. Лазерно-акустичне опромінення зразків і його вплив на характеристики міцності металів / А. В. Баишта, В. А. Леоніць // 50-а Наукова конференція викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів Полтавського державного технічного університету, 7-9 квіт. 1998 р.: тези доп. – Полтава, 1998. – Ч. 3. – С. 179.
12. Матакэ Т. Усталостное тепловыделение в стали при изгибе, кручении, комбинированном нагружении / Т. Матакэ, Я. Имаи // Кюсю дайгаку оё рики гаку кэнкюсёхо. – 1976. – № 45. – С. 31 – 43.
13. Писаренко Г. С. Протекание пластических деформаций стали 12Х18Н10Т при циклическом симметричном изгибе образцов разной длины / Г. С. Писаренко, В. А. Леоніць, М. Д. Беца // Пробл. прочности. – 1983. – № 8. – С. 20 – 23.
14. Ляшенко Б. А. Технологическое обеспечение дискретной структуры поверхности при азотировании / [Б. А. Ляшенко, Е. К. Соловых, В. Г. Каплун и др.] // Технологические системы. – 2009. – № 2. – С. 55 – 59.
15. Белоус В. А. Комплексный метод упрочнения стальных деталей: азотирование + износостойкие покрытия / [В. А. Белоус, И. Г. Ермоленко, Ю. А. Заднепровский, Н. С. Ломино] // Современные проблемы производства и ремонта в промышленности и на транспорте: 16-й Междун. науч.-техн. семинара, 22-26 февр. 2016, Свалява: материалы докл. – К.: АТМ Украина, 2016. – 300 с.
16. Лопата Л. А. Разработка технологии нанесения износостойких порошковых покрытий электроконтактным припеканием с силовым активированием сдвигом: автореф. дис. на соискание учен. степени канд. техн. наук: спец. 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы» / Л. А. Лопата. – Минск. – 1989. – 24 с.
17. Белоцерковский М. А. Активированное газопламенное и электродуговое напыление покрытий проволоочными материалами / М. А. Белоцерковский, А. С. Прядко // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2006. – № 12. – С. 17 – 23.
18. Белоцерковский М. А. Структурные особенности в стальных газотермических покрытиях и возможности их использования / [М. А. Белоцерковский, Т. В. Ворона, М. С. Агеев и др.] // Современные проблемы производства и ремонта в промышленности и на транспорте: 16-й Междун. науч.-техн. семинара, 22-26 февр. 2016, Свалява: материалы докл. – К.: АТМ Украина, 2016. – 300 с.

References (transliterated)

1. Skuratov L. P. Ustanovka dlya ispytaniia konstruktsionnykh materialov na rastiazhenie pri povysheniy temperaturah v gazovykh sredakh [Machine unit for testing structural materials for tension at elevated temperatures in gaseous media]. Zavod. lab., 1981, No 7, pp. 90 – 91.
2. Kataliticheskie svoystva veschestv [Catalytic properties of substances]: Sprav. [Directory]. Under the gen. rel. of acad. V. A. Royter. Kiev, Naukova dumka, 1968, 1463 p.
3. Dzyadikovich Yu. V. Shlyahi pidvischennya zharostlykosty virobiv iz tugooplavkikh metalliv vld visokotemperaturnogo oksilennya [Ways to improve the heat resistance of products made from refractory metals high-temperature oxidation]. Ukrainska nauka: minule, suchasne, maybutne, 2008, Vol. 13, pp. 20 – 28.

4. Zmiy V. I. *Reaktsionno-aktivirovannaya diffuziya i vakuumnye pokrytiya* [Reactively activated diffusion and vacuum coatings]. Kharkov: NNTs HFTI, 2010, 158 p.
5. Smirnov S. V. *Opredelyayushchie sootnosheniya mehaniki povrezhdennosti dlya molibdena v usloviyah teplovoy deformatsii* [Defining relationships of damage mechanics for molybdenum under conditions of thermal deformation]. Fundamentalnye issledovaniya, 2012, № 3, Ch. 3, pp. 660 – 664.
6. Samsonov G. V. *Nitridy* [Nitrides]. Kiev, Naukova dumka, 1969, 380 p.
7. Kaminskiy A. A. *Ob odnom podhode k opredeleniyu harakteristik deformirovaniya vyazkouprugih materialov* [About one approach to determine the deformation characteristics of viscoelastic materials]. International Applied Mechanics, 2005, Vol. 41, No 8, pp. 41 – 50.
8. Bashta A., Selivanov M. *Strength characteristics of molybdenum in high-temperature gas medium*. 8-th International fracture conference, 07-09 nov. 2007: proceedings, Istanbul, Turkey, 2007, pp. 46 – 51.
9. Bashta A. V. *Metodika eksperimentalnogo vivchennya dii fizychnykh poliv na kharakterystyky vytryvalosti konstruktivnykh materialiv* [Technique of experimental study of physical fields effects on endurance characteristics of constructive materials]. 46-t Scientific conference for academicians, scientists, post-graduate students and students of Poltava engineering and construction university, 7-9 apr. 1994: proceedings, Poltava, 1994, p. 142.
10. Bashta A. V. *Vplyv lazerno-radiatsiinykh poliv na kharakterystyky mitsnosti splavu VT8* [Effect of laser radiation fields on the strength characteristics of the alloy VT8 (VT8)]. 48-t Scientific conference of instructors, scientists, post-graduate students and students of Poltava Engineering and Construction university, 10-12 apr. 1996: proceedings, Poltava, 1996, Part 3, p. 86.
11. Bashta A. V. *Lazerno-akustychne oprominennia zrazkiv i yogo vplyv na kharakterystyky mitsnosti metaliv* [Laser-acoustic radiation patterns and its effect on the strength properties of metals] 50-th scientific conference of instructors, scientists, post-graduate students and students of Poltava Engineering and Construction university, 7-9 apr. 1998: proceedings, Poltava, 1998, Part 3, p. 179.
12. Mataka T., Imasi Ya. *Ustalostnoe teplovyidelenie v stali pri izgibe, kruchenii, kombinirovannom nagruzhennii* [Fatigue heat generation in steel under bending, torsion, combined loading]. Kusu dayganu oe rikigaku kapsyuseho, 1976, № 45, pp. 31 – 43.
13. Pisarenko G. S., Leonets V. A., Betsa M. D. *Protekaniye plasticheskikh deformatsii stali 12H18N10T pri tsiklicheskom simmetrichnom izgibe obraztsov raznoy dliny* [The flow of plastic deformations of 12Kh18N10T steel under cyclic symmetrical bending of samples of different lengths]. Problemy prochnosti, 1983, No 8, pp. 20 – 23.
14. Lyashenko B. A., Soloviy E. K., Kaplun V. G., Lipinskaya N. V., Kaplun P. V. *Tehnologicheskoe obespechenie diskretnoy struktury poverhnosti pri azotirovanii* [Technological support of a discrete structure of surface when nitriding]. Tehnologicheskie sistemy, 2009, No 2, pp. 55 – 59.
15. Belous V. A. *Kompleksnyi metod uprochneniya stalnykh detaley: azotirovanie + iznosostoykie pokrytii* [The complex method of hardening of steel parts: nitriding + wear-resistant surfacing]. Sovremennyye problemy proizvodstva i remonta v promyshlennosti i na transporte: 16-th International scientific technical seminar, 22-26 feb. 2016, Svaliava (Ukraine): proceedings, Kiev: ATM Ukraine, 2016, 300 p.
16. Lopata L. A. *Razrabotka tehnologii naneseniya iznosostoykikh poroshkovykh pokrytii elektrokontaktym pripekaniem s silovym aktivirovaniem sdvigom* [Development of the technology of applying wear-resistant powder coatings with electric-contact welding with force activation by shift]. Dissertation abstract for PhD in technical science, speciality 05.16.06 «Powder Metallurgy and Composite Materials». Minsk, 1989, 24 p.
17. Belotserkovskiy M. A., Pryadko A. S. *Aktivirovannoe gazoplamennoe i elektrodugovoe napylenie pokrytii provolochnymi materialami* [Activated gas-flame and electric arc-spraying of coatings with wire materials]. Uprochnyayushchie tehnologii i pokrytiya, 2006, No 12, pp. 17 – 23.
18. Belotserkovskiy M. A., Vorona T. V., Ageev M. S., Lopata V. N., Chigray S. L. *Strukturnyye osobennosti v stalnykh gazo-termicheskikh pokrytyakh i vozmozhnosti ih ispolzovaniya* [Structural features in steel gas-thermal coatings and the possibilities of their use]. Sovremennyye problemy proizvodstva i remonta v promyshlennosti i na transporte: 16-th international scientific technical seminar, 22-26 feb. 2016, Svaliava (Ukraine): proceedings, Kiev: ATM Ukraine, 2016, 300 p.

Надійшла (received) 12.07.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Вплив фізичних полів на характеристики міцності конструкційних матеріалів / А. В. Башта // Вісник НТУ«ХП». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ«ХП». – 2017. – № 48 (1269). – С. 3 – 11. – Бібліогр.: 18 назв. – ISSN 2079-0821.

Влияние физических полей на характеристики прочности конструкционных материалов / А. В. Башта // Вісник НТУ«ХП». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ«ХП». – 2017. – № 48 (1269). – С. 3 – 11. – Бібліогр.: 18 назв. – ISSN 2079-0821.

Influence of physical fields on strength property of surface layers of structural materials / A. V. Bashta // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No 48 (1269). – P. 3 – 11. – Bibliogr.: 18 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Башта Анатолій Володимирович – кандидат технічних наук, доцент, Національний університет харчових технологій, доцент кафедри теоретичної механіки і ресурсощадних технологій; тел.: (050) 742-58-09; e-mail: bashta.anatoliy@gmail.com.

Башта Анатолій Владимирович – кандидат технических наук, доцент, Национальный университет пищевых технологий, доцент кафедры теоретической механики и ресурсосберегающих технологий; тел.: (050) 742–58–09; e-mail: bashta.anatoliy@gmail.com.

Bashta Anatolii Volodymyrovych – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, National University of Food Technologies, Associate Professor at the Department of Theoretical Mechanics and Resource-saving Technologies; tel.: (050) 742–58–09; e-mail: bashta. anatoliy @gmail.com.

УДК 504.062.4

О. В. СІЧЕВИЙ, О. Г. ЛЕВИЦЬКА, О. В. ДОЛЖЕНКОВА, О. В. ЗОЛОТЬКО

ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА АКТИВОВАНИХ ВУГІЛЬ В ПРОЦЕСАХ СОРБЦІЇ НАФТОПРОДУКТІВ ЛЕГКОЇ ТА СЕРЕДНЬОЇ ФРАКЦІЙ

Визначена сорбційна ємність активованих вугілів із переважанням мікро-, мезо- та макропор, виконаних відповідно із шкаралупи кокосового горіху, кам'яновугільного пилу, берези, в процесах сорбції нафтопродуктів легкої та середньої фракцій: бензинів А92, А95, дизельного палива та керосину в динамічних та статичних умовах. Показані залежності сорбційної ємності сорбентів у статичних умовах від часу їх взаємодії із сорбатами та виявлені найвищі значення сорбційної ємності для сорбентів, виконаних із берези.

Ключові слова: сорбент, сорбційна ємність, активоване вугілля, бензин, дизельне паливо, керосин.

Определена сорбционная емкость активированных углей с преобладанием микро-, мезо- и макропор, выполненных соответственно из скорлупы кокосового ореха, каменноугольной пыли, березы, в процессах сорбции нефтепродуктов легкой и средней нефтяной фракций: бензинов А92, А95, дизельного топлива и керосина в динамических и статических условиях. Показаны зависимости сорбционной емкости сорбентов в статических условиях от времени их взаимодействия с сорбатами и выявлены наивысшие значения сорбционной емкости для сорбентов, выполненных из березы.

Ключевые слова: сорбент, сорбционная емкость, активированный уголь, бензин, дизельное топливо, керосин.

The sorption capacity of activated carbon with the prevalence of micro-, meso- and macropores respectively made from coconut shell, coal dust, birch in the sorption processes of petroleum products light and medium petroleum fractions: gasoline А92, А95, diesel fuel and kerosene in dynamic and static conditions was determined. The values of sorption capacity of sorbates and the time in which constant values of sorption capacity in static conditions in the interaction of sorbents with different factions oils are set were compared. Dependences of sorption capacity of sorbents in static conditions from the time of their interaction with sorbates were shown and the highest values of sorption capacity were revealed for sorbents made from birch, the lowest values – for sorbents made from coal dust.

Keywords: sorbent, sorption capacity, activated carbon, benzene, diesel fuel, kerosene.

Вступ. Питанням, пов'язаним із транспортуванням нафти та нафтопродуктів, сьогодні приділяють значну увагу не тільки із-за їх економічної вигідності, але і внаслідок екологічної безпеки таких перевезень.

Чисельні аварії сприяють вивільненню токсичних вантажів та потраплянню їх в річні та океанічні поверхневі води. Крім цього, відомо, що багатьом перевізникам властиве скидання промивних та баластних стічних вод із танкерів та барж до водоймищ без будь-якої очистки.

При цьому сьогодні питання розробки мобільного фільтрувального устаткування для очищення таких вод залишається актуальним.

Аналіз літератури. При застосуванні технологій очищення доквілля та стічних вод часто використовуються наступні сорбенти: глини, перліт, торф, активоване вугілля. Крім цього, розповсюджене викорис-

тання дешевої сировини, а саме кизилової кісточки [1], технічного лігніну [2], кукурудзяних кочеріжок [3], суміші вторинних природних матеріалів або відходів: лушпиння соняшника, відходів нафти і низькосортного вугілля Донецького регіону [4], суміші бурого вугілля та змивових нафтових відходів [5], відходів переробки льону [6] для виготовлення сорбентів. Авторами було вирішено розглянути активоване вугілля як універсальний сорбент при розробці фільтрувального обладнання.

Постановка задачі. В процесах очищення доквілля та стічних вод, використовують активовані вугілля, в яких переважають макро- (діаметром більше 50 нм), мезо- (2 – 50 нм) або мікропори (менше 2 нм).

Перші виготовляються із деревинної сировини (бук, береза, дуб, сосна, ялина, липа, тополя), другі – із кам'яного вугілля та кам'яновугільного пилу,

© О. В. Січевий, О. Г. Левицька, О. В. Долженкова, О. В. Золотько, 2017

треті – із кокосової шкаралупи. Враховуючи викладене, задачею роботи стала оцінка сорбційної ємності

активованих вугіль із переважанням пор різного розміру (табл. 1).

Таблиця 1 – Характеристика сорбентів, використаних під час експериментальних робіт

Характеристика сорбенту	Сорбент		
	Кокосове активоване вугілля	Кам'яновугільне активоване вугілля	Деревинне активоване вугілля
Марка сорбенту	NWC	АГ-3	БАУ-А
Сировина	Кокосова шкаралупа	Кам'яновугільний пил	Береза
Густина, г/л	500	750	300 – 350
Фракційність, мм	2	4 – 5	3,6

Тому для досліджень були використані вугілля із кокосової шкаралупи, берези та кам'яно-вугільного пилу. Їх сорбційна ємність визначалась для нафтопродуктів легкої та середньої фракцій – бензинів А92, А95, дизпалива та керосину.

Результати роботи. При визначенні ємності сорбентів у статичних умовах [6, 7] за вищевказаними сорбатами у чашки Петрі наливалось по 200 мл нафтопродуктів, після чого зверху вносились сорбент

(табл. 1) у кількості 50 г і лабораторний посуд герметично закривався кришкою. По закінченні часу експериментів (від 5 до 60 хв. із інтервалом часу у 5 хв.) сорбент збирався за допомогою сита із розміром осередку 0,5 мм, стікав і зважувався.

Отримані в результаті експерименту криві залежності сорбційної ємності у статичних умовах від часу взаємодії сорбента із сорбатом наведені на рисунку 1 – 4.

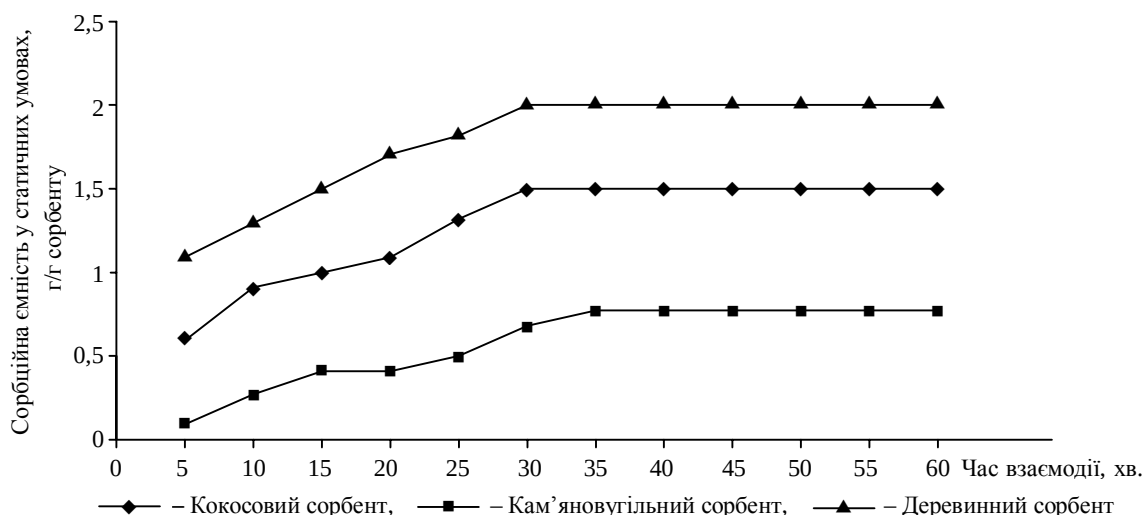


Рис. 1 – Залежність сорбційної ємності активованих вугіль у статичних умовах від часу їх взаємодії із бензином А92

Із наведених графіків можна зробити висновки про схожість наведених кривих, а отже і процесів сорбції у статичних умовах для нафтопродуктів легкої фракції – бензинів марок А92 та А95, а також схожими виявились сорбційні процеси для нафто-продуктів середньої фракції – дизельного палива та керосину.

Із всіх наведених залежностей можна зробити висновки про низький час сорбції та високу сорбційну ємність активованих вугіль, виконаних на основі берези.

Середні показники сорбційної ємності має вугілля, виконане на основі кокосової шкаралупи та низькі – вугілля, виконане на основі кам'яновугільної сировини.

Процеси максимальної взаємодії сорбентів із наф-

топродуктами легких фракцій здійснюються протягом 35 хвилин, середніх фракцій – протягом 20 – 25 хвилин.

Після наведених проміжків часу сорбційна ємність всіх досліджених сорбентів практично не змінювалась.

При визначенні сорбційної ємності у динамічних умовах [6, 7] досліджували нафтопродукти легких та середніх фракцій у кількості 100 мл пропускались через сорбційні шари, виконані із активованих вугіль із різним розміром пор, масою 50 г.

Висота сорбційного шару наведена у таблиці 2.

Сорбційна ємність сорбентів у статичних умовах визначалась за формулою:

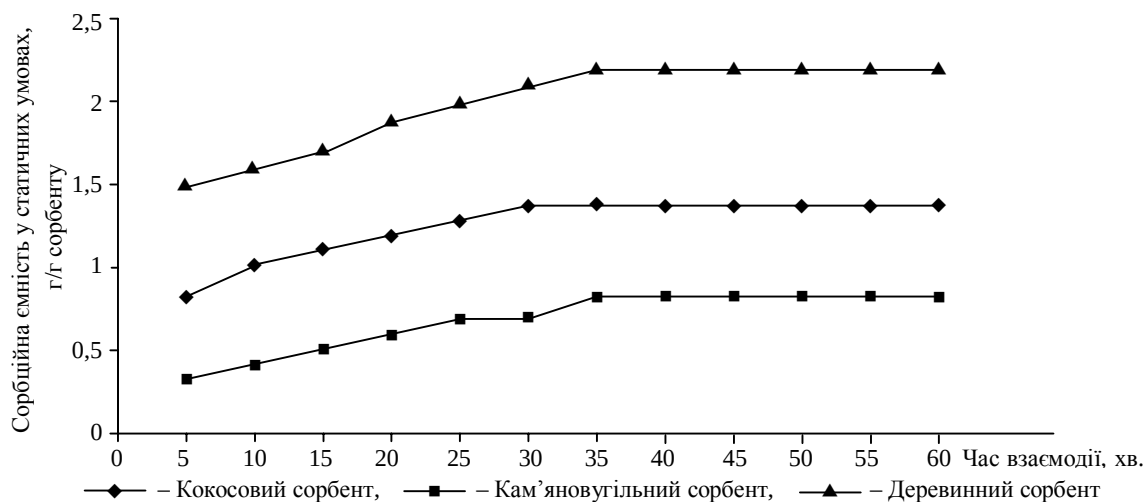


Рис. 2 – Залежність сорбційної ємності активованих вугіль у статичних умовах від часу їх взаємодії із бензином А95

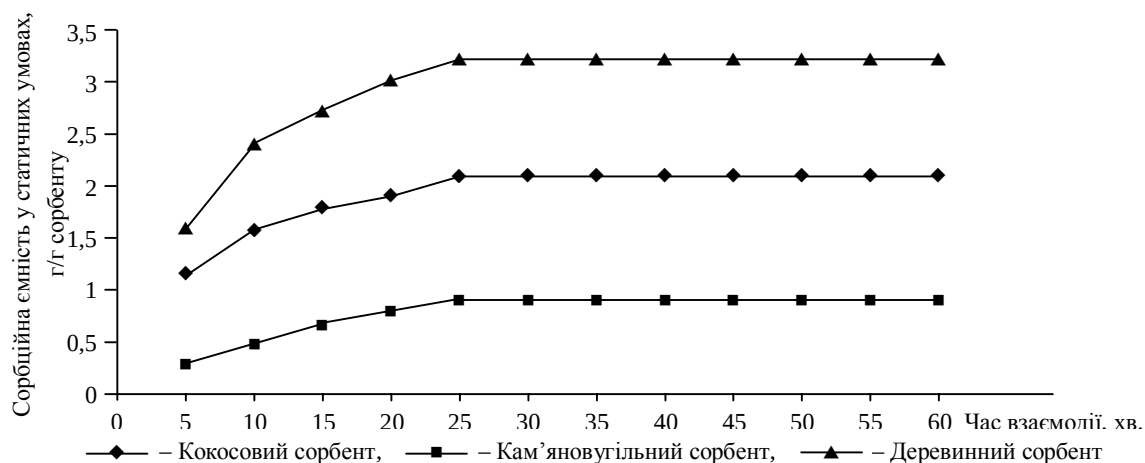


Рис. 3 – Залежність сорбційної ємності активованих вугіль у статичних умовах від часу їх взаємодії із дизельним паливом

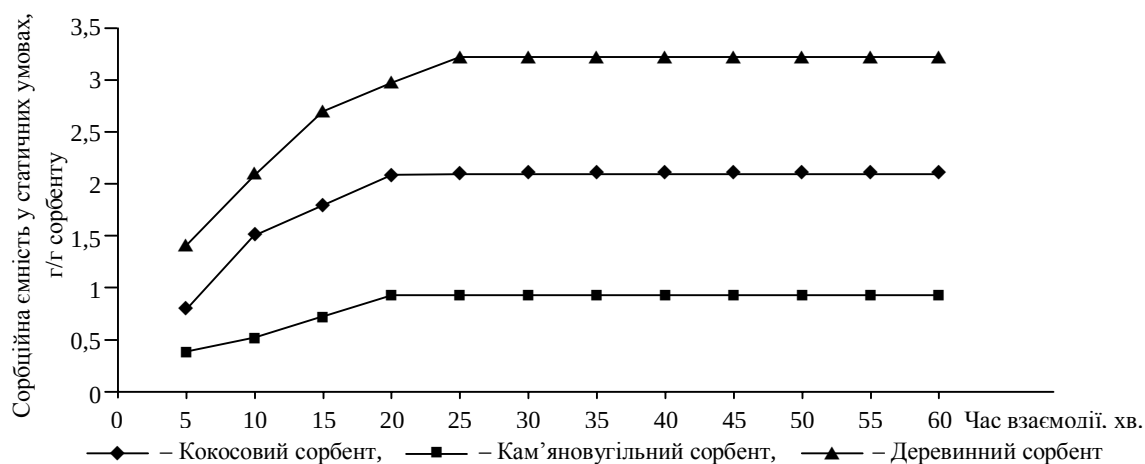


Рис. 4 – Залежність сорбційної ємності активованих вугіль у статичних умовах від часу їх взаємодії із керосином

$$E_c = \frac{m_2 - m_1}{m_1},$$

де m_1 – маса сорбенту перед внесенням до ємності із нафтопродуктом, г; m_2 – маса сорбенту, зануреного у нафтопродукт, г.

Таблиця 2 – Висота сорбційного шару активованих вугіль, використаних при визначенні їх сорбційної ємності у динамічних умовах

Висота сорбційного шару сорбентів, мм		
Кокосове	Кам'яновугільне	Деревинне
74	55	91

Значення сорбційної ємності активованих вугілів у динамічних умовах для вказаних вище сорбатів на-

ведені на гістограммі на рисунку 5.

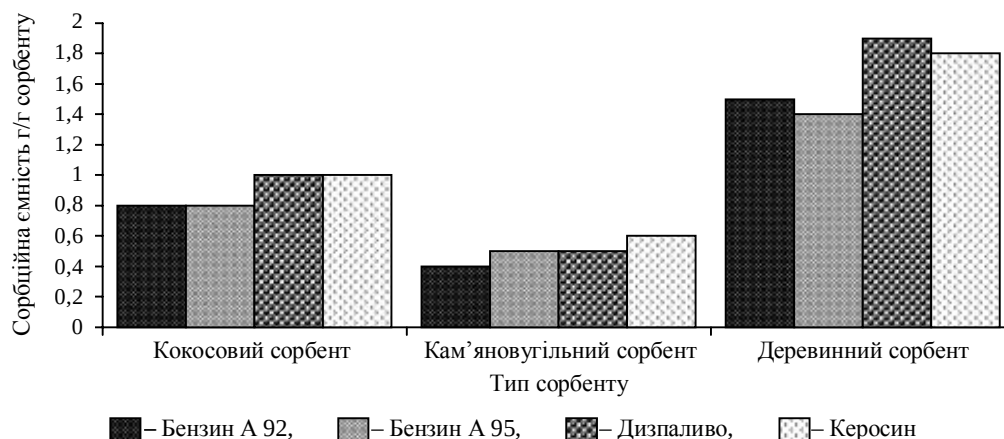


Рис. 5 – Сорбційна ємність активованих вугілів у динамічних умовах для нафтопродуктів легких та середніх нафтових фракцій

З рисунку 2 видно, що найвищу сорбційну ємність мають сорбенти, виконані із берези, найнижчу – сорбенти, виконані із кам'яновугільної сировини.

При цьому вищу сорбційну ємність показують всі досліджені сорбенти для нафтопродуктів середньої фракції, нижчу – для нафтопродуктів легкої фракції.

Висновки.

Аналізуючи вищенаведене, можна зробити висновки про найвищу сорбційну ємність березових активованих вугілів для всіх досліджених сорбатів при оцінці процесів сорбції як у динамічних, так і у статичних умовах. Значення сорбційної ємності для всіх досліджених сорбатів у динамічних умовах дещо нижчі, ніж у статичних умовах, оскільки процеси взаємодії сорбату із сорбентом потребують певного часу – 20 – 25 хвилин для нафтопродуктів середніх фракцій та 35 хвилин для нафтопродуктів легких фракцій як показано на кривих сорбції у статичних умовах.

Крім цього, при проходженні рідких нафтопродуктів крізь шар сорбенту має місце канальний ефект, що знижує сорбційну ємність досліджуваних вугілів.

Також визначено, що сорбційна ємність для сорбатів легкої фракції нижча, ніж для сорбатів середніх фракцій.

Список літератури

1. Сыч Н. В. Переработка кизиловой косточки в высокопористые сорбционные материалы / Н. В. Сыч // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 3. – С. 54 – 57.
2. Ставицкая С. С. Новые микропористые углеродные сорбенты из технического лигнина / [С. С. Ставицкая, Н. Т. Картель, В. М. Викарчук и др.] // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2005. – № 6. – С. 42 – 48.
3. Купчик Л. А. Переработка отходов кукурузных кочерыжек для получения сорбентов ионов тяжелых металлов / [Л. А. Купчик,

О. Ю. Семак, Н. Т. Картель и др.] // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 3. – С. 43 – 45.

4. Тихонова Л. П. Сорбционная очистка технологических растворов на углеродных адсорбентах, полученных из отходов / [Л. П. Тихонова, В. Е. Гоба, М. Ф. Ковтун и др.] // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007. – № 5. – С. 40 – 44.
5. Хабарова Т. В. Сокаризация бурого угля и нефтяных отходов с целью получения адсорбентов / [Т. В. Хабарова, Т. Г. Шендрик, Ю. В. Тамаркина, В. А. Кучеренко] // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 1. – С. 42 – 45.
6. Шайхиев И. Г. Отходы переработки льна в качестве сорбентов нефтепродуктов / [И. Г. Шайхиев, Р. Х. Низамов, С. В. Степанова, С. В. Фридланд] // Вестник Башкирского университета. – Уфа: БГУ. – 2010. – № 2. – С. 304 – 306.
7. Колышкин, Д. А. Активные угли: свойства и методы испытаний: справочник / Д. А. Колышкин, К. К. Михайлова; под общ. ред. Т. Г. Плаченова. – Л.: Химия, 1972. – 57 с.

References (transliterated)

1. Sych N. V. Pererabotka Kizilovoy kostochki v vysokoporystye sorbtsionnyye materialy [Recycling cornel bones in highly porous sorption materials]. Ecotechnologii i resursosberezheniye, 2008, No. 3, pp. 54 – 57.
2. Stavitskaya S. S., Kartel N. T., Vikarchuk V. M., Petrenko T. P., Tsyiba N. N., Zaytsev Yu. P., Bakalinskaya O. N., Strelko V. V. Noviye microporistyye uglerodnyye sorbenty iz tekhnicheskogo lignina [New microporous carbon adsorbents from technical lignin]. Ecotechnologii i resursosberezheniye, 2005, No. 6, pp. 42 – 48.
3. Kupchik L. A., Semak O. Yu., Kartel N. T., Mironyuk T. N., Schegoleva A. A. Pererabotka otkhodov kukurusnykh kocheryzhok dlya polycheniya sorbentov ionov tyazhelykh metallov [Recycling corn stalks to produce sorbents of heavy metal ions]. Ecotechnologii i resursosberezheniye, 2006, No. 3, pp. 43 – 45.
4. Tikhonova L. P., Goba V. E., Kovtun M. F., Tarasenko Yu. A., Lyubchik S. B., Fonseka I. M. Sorbtsionnaya ochistka technologicheskikh rastvorov na yglernodnykh adsorbentakh, poluchennykh iz otkhoda [Process solutions sorption cleaning on carbon adsorbents made from waste]. Ecotechnologii i resursosberezheniye, 2007, No. 5, pp. 40 – 44.
5. Khabarova T. V., Shendrik T. G., Tamarkina Yu. V., Kucherenko V. A. Sokarbonizatsiya burogo uglya i neftyanykh otkhodov s

- tselyu polucheniya adsorbentov* [Joint carbonation brown coal and waste oil to produce adsorbents]. *Ecotechnologii i resurso-sberezheniye*, 2006, No. 1, pp. 42 – 45.
6. Shaikhiev I. G., Nizamov R. Kh., Stepanova S. V., Fridland S. V. *Otkhody pererabotki lna v kachestve sorbentov nefteproduktov* [Waste processing flax as a mineral oil sorbents]. *Vestnik Bash-kirskogo universiteta*, 2010, No. 2, pp. 304 – 306.
7. Kolyshkin D. A. Mikhaylova K. K. *Aktivnyye ugli: svoystva i metody ispytaniy* [Active coals: properties and test methods]. *Lenin-grad, Khimiya Publ.*, 1972. 57 p.

Надійшла (received) 27.07.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Порівняльна оцінка активованих вугіль в процесах сорбції нафтопродуктів легкої та середньої фракцій / О. В. Січевий, О. Г. Левицька, О. В. Долженкова, О. В. Золотко // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 11 – 15. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Сравнительная оценка активированных углей в процессах сорбции нефтепродуктов легкой и средней фракций / А. В. Сичевой, Е. Г. Левицкая, Е. В. Долженкова, Е. В. Золотко // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 11 – 15. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Comparative evaluation of activated carbons in sorption processes of petroleum products light and medium fractions / O. V. Sichevii, O. G. Levytska, O. V. Dolzhenkova O. V. Zolotko // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No 48 (1269). – P. 11 – 15. – Bibliogr.: 7 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Січевий Олексій Володимирович – доктор технічних наук, професор, Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара, завідуючий кафедрою безпеки життєдіяльності; тел.: (056)3731218; e-mail: asi@ua.fm

Сичевой Алексей Владимирович – доктор технических наук, профессор, Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности; тел.: (056)3731218; e-mail: asi@ua.fm

Sichevii Oleksii Volodymyrovich – Doctor of Technical Sciences, Full Professor, Dnipropetrovsk national university Oles Honchar, Head at the Department of Life Safety; tel.: (056)3731218; e-mail: asi@ua.fm

Левицька Олена Григорівна – кандидат технічних наук, Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара, доцент кафедри безпеки життєдіяльності; тел.: (056)3731218; e-mail: LLevi@ukr.net

Левицкая Елена Григорьевна – кандидат технических наук, Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности; тел.: (056)3731218; e-mail: LLevi@ukr.net

Levytska Olena Hryhoriivna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Dnipropetrovsk national university Oles Honchar, Associate Professor at the Department of Life Safety; tel.: (056)3731218; e-mail: LLevi@ukr.net

Долженкова Олена Вікторівна – кандидат технічних наук, Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара, доцент кафедри безпеки життєдіяльності; тел.: (056)3731218; e-mail: dolena57@mail.ru

Долженкова Елена Викторовна – кандидат технических наук, Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности; тел.: (056)3731218; e-mail: dolena57@mail.ru

Dolzhenkova Olena Victorivna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Dnipropetrovsk national university Oles Honchar, Associate Professor at the Department of Life Safety; tel.: (056)3731218; e-mail: dolena57@mail.ru

Золотко Олена Василівна – кандидат технічних наук, Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара, доцент кафедри безпеки життєдіяльності; тел.: (056)3731218; e-mail: zltkelena@mail.ru

Золотко Елена Васильевна – кандидат технических наук, Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности; тел.: (056)3731218; e-mail: zltkelena@mail.ru

Zolotko Olena Vasilivna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Dnipropetrovsk national university Oles Honchar, Associate Professor at the Department of Life Safety; tel.: (056)3731218; e-mail: zltkelena@mail.ru

УДК 502.174:624.012.45

В. О. АВТОМОНОВА, В. В. ВЛАСЕНКО, К. О. ЗАЙЦЕВА, С. П. КРИВІЛЬОВА**РЕЦИКЛІНГ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ТА БРУХТУ БЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЙ ЯК ЦЕНТРАЛЬНА ЛАНКА КОНЦЕПЦІЇ ЕКОЛОГІЗАЦІЇ ЗАВОДІВ ЗБК**

На сьогодні екологізація виробництва є одним з невід'ємних елементів державної безпеки України. Навіть найсучасніші заводи ЗБК недосконалі і створюють певний екологічний ризик забруднення та небезпеку для здоров'я людини на прилеглих територіях. В статті пропонується найбільш раціональний шлях зменшення негативного впливу заводів ЗБК на довкілля – екологізація їх технологічних циклів. Розроблена концепція екологізації діючих підприємств ЗБК, яка полягає в тому, що підприємство повинне стати екологічно чистим модулем. Центральною ланкою цього модуля має бути система рециклінгу для повторного використання відходів виробництва: шламу після промивки міксерів та барабанів та брухту ЗБК. Запропонований метод переробки шламу, наведена технологічна схема установки рециклінгу залишкового бетону. Проведено огляд існуючих методів переробки брухту, наведена технологічна схема установки переробки брухту ЗБК. Запропоновані віброщогокові дробарки для отримання вторинного щебеню з відходів бетону.

Ключові слова: концепція екологізації, завод з виробництва залізобетону, рециклінг, шлам, бетонний лом.

На сегодняшний день экологизация производств является одним из неотъемлемых элементов государственной безопасности Украины. Даже самые современные заводы ЗБК несовершенные и создают определенный экологический риск загрязнения и опасность для здоровья человека на прилегающих территориях. В статье предлагается наиболее рациональный путь уменьшения негативного влияния заводов ЗБК на окружающую среду – экологизация их технологических циклов. Разработана концепция экологизации действующих заводов ЖБК, состоящая в том, что предприятие должно стать экологически чистым модулем. Центральное звено этого модуля – система рециклинга для повторного использования отходов производства: предложен метод переработки шлама, приведены технологическая схема установки рециклинга остаточного бетона и схема установки переработки отходов ЖБК. Для получения вторичного щебня из отходов бетона предложены виброщогоковые дробилки высокой производительности.

Ключевые слова: концепция экологизации, завод по производству железобетона, рециклінг, шлам, бетонный лом.

Nowadays environmentalization of plants is one of intrinsic elements of Ukrainian national security. Even the up-to-date plants of reinforced concrete framing are imperfect, they create certain risk of environment pollution and menace to human health at adjacent areas. The article proposes a highly reasonable way to reduce negative environment effect from plants of reinforced concrete framing, namely, environmentalization of their process cycles. Recycling of concrete waste helps saving the landfill space. Among various types construction materials, concrete waste more than half of the total waste generation. The current practice for dumping concrete waste to landfills generates a significant quantity of waste from plants on the production of reinforce-concrete constructions. Recycling concrete waste from plant of reinforced concrete framing as recycled aggregate is one of the methods of ecologization of production on operating plants on the production of reinforce-concrete constructions. The developed concept for operating plants of reinforced concrete framing consists in turning plant into an environment-friendly module. The backbone of this module is recycling system for plant waste reuse: a method is proposed for mud recovery, process diagram specified for residual concrete recycling unit and waste treatment diagram for waste from plants of reinforced concrete framing. To obtain rubble from broken concrete we offer high-capacity jaw crusher.

Keywords: environmentalization concept, plant of reinforced concrete framing, recycling, mud, concrete scrap.

Вступ. Сьогодні важко уявити собі сучасне будівництво мегаполісів, високотехнологічних промислових комплексів, об'єктів транспортної інфраструктури і всього, що так необхідно людству, без такого будівельного матеріалу, як бетон і залізобетонні конструкції на його основі.

З моменту створення звичайного, а трохи пізніше попередньо напруженого залізобетону пройшло зовсім небагато часу, а залізобетонні конструкції міцно увійшли у життя людей, і ця галузь промисловості буде розвиватися ще багато років, перш ніж їй знайдуть гідну заміну.

Залізобетонні конструкції не лише не виходять з використання, але й продовжують удосконалюватися з року в рік. Незважаючи на появу суперсучасної технології, швидкісному друку будинків за технологією 3D принтерів, залізобетонні конструкції залишаються

найбільш дешевим і практичним способом зведення будівель.

Тому вони є одним з найбільш споживаних товарів на ринку і практично незамінним матеріалом при будівлі і реконструкції. Але обладнання для виготовлення збірного залізобетону все ще недосконале і тому заводи ЗБК негативно впливають на прилеглі території і здоров'я місцевого населення, не кажучи вже про робітників самих заводів ЗБК.

Будівельна галузь України ще має витягнути з кризи всю економіку держави і відбудувати зруйновані міста сходу. Нажаль, вона зараз працює тільки на малу частку своєї потужності. Але коли дуже застаріле обладнання вітчизняних заводів ЗБК (що так і не було модернізовано і автоматизовано певною мірою) запрацює у три зміни у повному обсязі, його негативний тиск на навколишнє середовище зросте.

Метою даної роботи є зменшення негативного впливу на довкілля від діяльності діючих заводів ЗБК шляхом розробки концепції їх екологізації, центральною ланкою якої є сучасна системи рециклінгу вторинного бетону і брухту ЗБК.

Негативний вплив заводів ЗБК на довкілля.

Світові лідери будівельної галузі передбачають у недалекому майбутньому кардинальні зміни у технологіях будівельного виробництва. Очікується перехід до «друку» будівель з використанням 3D технології і сучасної робототехніки (так, у цьому році американська компанія Cazza вже підписала договір з урядом Дубая в області друку житлових будинків, які вона планує будувати за 3D технологією; планується, що в такий спосіб в ОАЕ вже в найближчі роки буде будуватися 20 % всіх хмарочосів). Навіть наші східні сусіди (у Ступіно) вже «надрукували» перший житловий будинок, причому увесь цілком, а не з окремих надрукованих елементів. Але у найближчому майбутньому альтернативи такому конструкційному матеріалу як бетон і залізобетонні конструкції все ще не передбачається, і ця галузь неминуче буде розвиватись, суттєво збільшуючи обсяги випуску продукції.

Заводи з виготовлення товарного бетону і залізобетонних конструкцій займають значну долю ринку будівельних матеріалів, в одній тільки Європі їх налічується майже 2000 тисячі. В Україні заводів ЗБК десятки, причому розташування цих підприємств тягнеться до мегаполісів з їх великим попитом і об'ємами будівництва. Нажаль, на сьогоднішній день діяльність заводів ЗБК призводить до певного негативного навантаження на навколишнє природне середовище, бо вони здійснюють досить суттєві викиди речовин, не завжди характерних для біосфери. Це створює певний екологічний ризик [1] як забруднення прилеглих територій, так і для здоров'я населення житлових масивів, поблизу яких (а іноді і в середині яких) ці заводи будують розташовані, як наприклад, завод ЗЖК-5 у м. Харкові.

Виробництву збірного залізобетону притаманний такий недолік, як значна кількість відходів – до 100 кг на кожен 1 м³ залізобетону, але вони не завжди використовуються повторно, хоча в заводських умовах утилізація цих відходів значно спрощена.

Відсутність сучасних систем рециклінгу вторинного бетону і відходів є масовим недоліком вітчизняних заводів ЗБК; немає системи рециклінгу і на Харківському заводі ЗБК-5.

Заводи товарного бетону і ЗБК відносять до дуже водосмних виробництв будівельної індустрії. Вони використовують велику кількість води як господарсько-питної, так і технічної якості, яка використовується

для зачинення бетонів, миття технологічного устаткування, промивання барабанів автобетонозмішувачів і міксерів. Крім того для пропарювання залізобетонних конструкцій витрачається до 700 – 800 кг пари на 1 м³ виробу. Через велике водоспоживання заводи ЗБК виснажують водні ресурси на територіях, де вони розміщені, і одночасно забруднюють підземні водоносні пласти водами, що змиваються з технологічних майданчиків, зі складів сировини, інфільтрації через зону аерації ґрунтів. Це призводить до накопичення і збереження на тривалий час в ґрунтах токсинів, які представляють небезпеку для популяцій усіх організмів, а тому на прилеглих до заводів ЗБК територіях спостерігається комбіноване забруднення рослин і ґрунтового рослинного покриву. А контроль за станом земель у зонах техногенної дії заводів ЗБК нині практично не ведеться.

Ці заводи скидають стічні води в недостатньо очищеному виді, що порушує екологічний стан поверхневої гідросфери. Стічними водами цих підприємств є гетерогенні суміші гідроксидів металів, мазуту, олії, домішок органічного і мінерального походження, і домішок токсичних сполук. Об'єм і склад стічних вод визначається видом продукції, що випускається, особливостями технологічних процесів і потужністю підприємства. При скиданні недостатньо очищених стічних вод не лише змінюється хімічний склад води поверхневих водойм, але й з'являються нові токсичні сполуки, збільшується мінералізація.

На сьогодні рівень використовуваних технічних рішень на вітчизняних заводах ЗБК ще недостатній для повного відвертання їх негативної дії на біосферу. Тому найбільш раціональною мірою охорони природного середовища від забруднення викидами заводів з виробництва товарного бетону і збірного залізобетону являється екологізація їх технологічних циклів. Вона включає створення замкнутих технологічних циклів (які виключають попадання у біосферу забруднюючих речовин) і маловідходних, а в ідеалі й безвідходних технологій. Хоча абсолютно безвідходних технологій не існує, оскільки подібні процеси реалізуються тільки в природних екосистемах.

Концепція екологізації технологічних комплексів підприємств залізобетонних конструкцій.

Теоретичною основою концепції екологізації виробництва є модель екологічно чистого процесу. Для розташованих на території м. Харкова промислових підприємств будівельної індустрії характерна тривала експлуатація застарілих технологій і устаткування (частенько ще радянських часів) зі значним матеріальним і високим моральним зносом. Що випускається ними нині продукція цілком порівнянна за якістю з

аналогічною продукцією європейських і провідних світових виробників, але використовувані на підприємствах технології застаріли мінімум років на 30. І хоча заводи по виробництву залізобетонних конструкцій не є потенційно небезпечними об'єктами (з точки зору виникнення промислових аварій або техногенних катастроф), але без модернізації їх подальша експлуатація пов'язана з певним екологічним ризиком.

Тому для його зниження необхідно здійснити повне технічне переобладнання підприємств з обов'язковим рішенням проблеми екологізації кожного виробничого процесу. Це складна наукомістка проблема, яка нерозривно пов'язана з основними напрямками стійкого розвитку [2, 3, 4].

Теоретичною основою концепції екологізації виробництва є модель екологічно чистого технологічного процесу. А рівень екологічної чистоти того або іншого процесу виробництва (як технічної системи) значною мірою залежить від міри утилізації і рециклінгу відходів.

З позиції взаємодії технологічних систем з довкіллям екологічно чисте виробництво – це таке виробництво (чи процес), функціонування якого не приводить:

- а) до збільшення фонових концентрацій і рівнів елементів і параметрів довкілля;
- б) до перевищення ГДК і ПДУ параметрів довкілля в аварійних і екстремальних ситуаціях;
- в) до порушення рівноваги біосфери.

Концепція екологізації діючих підприємств ЗБК полягає в тому, що підприємство повинне стати екологічно чистим модулем. Це забезпечується наступними умовами:

1. Кожен окремий технологічний процес (як елемент техносфери) є елементарним автотрофним екологічним модулем.
2. Технологічні процеси у середині технологічних комплексів взаємодіють між собою шляхом реалізації внутрішньовиробничих зв'язків.
3. Внутрішні зв'язки між модулями усередині технологічних комплексів функціонують таким чином, що відходи одних процесів є вторинною сировиною і/або каталізаторами для інших процесів.
4. При необхідності додаткової технологічної підготовки відходів в структурі підприємства вводиться додатковий екологічно чистий процес, що виконує роль «модуля внутрішнього зв'язку».
5. У цьому «модулі внутрішніх зв'язків» досягається максимальне використання внутрішньовиробничих відходів і мінімально можливе залучення первинної сировини і енергоресурсів.

Роль цього «модулю внутрішніх зв'язків» має виконувати рециклінг вторинного бетону та брухту ЗБК, який є центральною ланкою концепції екологізації підприємств ЗБК. На сьогоднішній день екологізація виробництва є одним з невід'ємних елементів державної безпеки України.

Рециклінг відходів виробництва бетону та виробів з нього. Перед усіма підприємствами з виробництва товарного бетону та збірного залізобетону при реалізації будівельних та виробничих проектів встає питання утилізації будівельних відходів у вигляді непридатних для використання бракованих бетонних та залізобетонних виробів, бетонного лому, залишкового бетону та шламу. В українських реаліях, найчастіше, у таких випадках непридатні для подальшого використання браковані залізобетонні вироби та брукт тривалий час зберігаються на складах заводів-виробників, закопуються у землю, відправляються на звалища; шлам зливається у відстійники (шламонакопичувачі), де відстоюється до повного випару води. Все це не тільки призводить до забруднення довкілля і додаткових витрат на завантаження і транспортування всього цього брухту, а ще й позбавляє будівельну промисловість значного об'єму дорогого матеріалу.

Причиною появи таких видів відходів як шлам та залишковий бетон є промивання міксерів, бетононасосів та бетоновозів. На будь-якому заводі з виробництва бетону потрібно систематично промивати таке технологічне обладнання, як міксери і бетононасоси. Між завантаженнями бетоновозів бетоном їх також промивають, щоб уникнути налипання бетону на стінки барабану, що обертається. При митті в змішувач заливається не менш ніж 200 літрів води, барабан деякий час обертається, а потім вода із залишками щебеню, піску та цементу зливається.

Закордонні виробники бетону вже довгий час практикують різні види більш-менш продуктивних технологій переробки бетонних відходів і вторинного бетону. В Україні, як і в більшості країн колишнього СНД, переробка відходів після промивки бетононасосів і міксерів полягає у тому, що вміст змішувача заливається до ями (відстійника), де бетонна суміш за деякий час висихає і розтріскується, а потім використовується на внутрішньозаводські потреби (для підсилення внутрішньозаводських доріг, виготовлення укосів і таке інше) або транспортується на полігон для утилізації. Такий рециклінг бетону є вкрай неефективним, оскільки крім забруднення великої зони території підприємства і витрат на транспортування він суперечить природоохоронному законодавству, що діє в Україні.

А це в свою чергу тягне за собою відчутні штрафні санкції. Тому так важливо мати сучасну технологію рециклінгу бетонних відходів – екологічний, ефективний спосіб управління виробничими відходами, який не тільки дозволить скоротити фінансові витрати, а й знизить навантаження на довкілля.

Рециклінг бетону – це система повторної переробки відходів бетону, метою якої є отримання сировини для повторного використання і заміни (повної або часткової) природної сировини. Така переробка дозволяє заощадити гроші на матеріалах, зменшити витрати на вивозі твердих відходів та дотримуватись екологічних норм.

Харківський завод залізобетонних конструкцій №5 утилізує затверділу бетонну суміш наступним чином: після висихання і розтріскування вона подрібнюється, а потім використовується в якості вторинної сировини на внутрішньозаводські потреби, наприклад, для створення підстилкового шару під'їзних та пішохідних доріг; шлам (цементне молочко) іде на виготовлення товарного бетону (це ще і дає економію цементу); частково вода просто випаровується. Але це – застарілий спосіб утилізації бетонних відходів. Європейські виробники бетону (а в Європі розташовано більше ніж 20000 заводів з виробництва ЗБК) перейшли на більш ефективні технології рециклінгу і більш сучасне обладнання [5, 6, 7]. Сучасне обладнання рециклінгу працює за принципом розподілення суміші відходів на фракції піску, щебеню і розчину цементного молочка. Така технологія дозволяє окремі фракції використовувати у виробництві будівельних матеріалів або реалізовувати в якості вторинної сировини. Утилізація залишкового бетону передбачає негайний збір і вивезення отриманої суміші; випаровування води і висихання відходів не допускається. Для цього найкращим рішенням є використання вакуумних навантажувачів, що значно прискорює цей процес, бо відстійники, які призначені для зливу бетонних сумішей – тобто для збору відходів – спустошуються в найкоротші терміни. Після цього вакуумний навантажувач транспортує бетонні відходи до рециклінгових установок.

Відходи заводів з виробництва збірного залізобетону є одним із найважливіших резервів матеріальних та енергетичних ресурсів у галузі будівництва. А якщо окрім бракованих та непридатних для використання залізобетонних виробів сюди ще й додати відходи від демонтованих будівельних об'єктів у вигляді бетонного лому, то при впровадженні раціональних схем їх переробки та за умови використання новітнього обладнання, яке забезпечить значне підвищення якості вторинного щебеню, може бути забезпечена його кон-

курентоспроможність з первинними природними заповнювачами (гранітними та іншим щебенем). В найближчий час приріст об'єму бетонного лому при зносі будівель, наприклад, пошкоджених в результаті воєнних дій на сході нашої країни, або які відслужили свій час і досягли певного фізичного і морального зносу (наприклад, так звані «хрущовки»), може досягнути мільйонів тон на рік.

Установка рециклінгу бетону працює наступним чином: залишковий бетон подається в приймальну воронку. Шнек відділяє тверді матеріали від цементного молочка. Одночасно інертні матеріали промиваються чистою водою, після чого суміш виноситься за межі рециклінгової установки і готова до подальшого використання. Шламова вода зі включеннями розміром 0 – 0,15 мм зливається в басейн, де інтенсивно перемішується за допомогою мішалки. Потім насосами вода подається на промивання міксерів або на технологічну лінію бетонозмішувального вузла (в витратний бак води). Таким чином, ми отримуємо замкнений цикл. Дуже важливо також промивати бетоновози як зовні, так і всередині після кожного їх рейсу. Тому тут теж потрібно встановити комплекс рециклінгу залишкового бетону, який призначений для розподілу бетону на тверді складові і воду, що дозволяє використовувати їх ще раз. Принцип дії такого комплексу має бути наступним:

- 1) вода з залишками бетону виливається з бетоновозу в регенератор басейну;
- 2) регенератор бетону розподіляє цю суміш на дві частини – вологий щебінь і воду з цементним пилом (шлам);
- 3) вологий щебінь висипається в бункер або на площадку і може повторно використовуватись у виробництві;
- 4) вода зливається у спеціальний шламобасейн і також може повторно використовуватись у виробництві.

Технологічна схема установки рециклінгу залишкового бетону наведена на рисунку 1.

Рециклінг брухту (браку) залізобетону дозволяє отримувати вторинний щебінь, який можна використовувати для:

- а) виробництва бетонних та залізобетонних виробів класу міцності до В25 (що відповідає марці бетону М350);
- б) виготовлення бетонів для створення підстилкового шару під'їзних та малонапружених доріг;
- в) облаштування основи чи покриття пішохідних доріжок, схилів уздовж річок та каналів;
- г) створення фундаментів під складські виробничі приміщення, невеликі механізми;

д) виготовлення бетонів для улаштування пішохідних доріжок, сільських доріг та внутрішніх площадок гаражів.

Методи переробки брухту. Економні європейці ще у 40-х роках минулого століття почали економити і зводити хмарочоси, бо земля у Старому Світі була занадто дорога. Тому у вирішенні питання отримання вторинного щебеню і переробки будівельних відходів вони значно просунулися вперед.

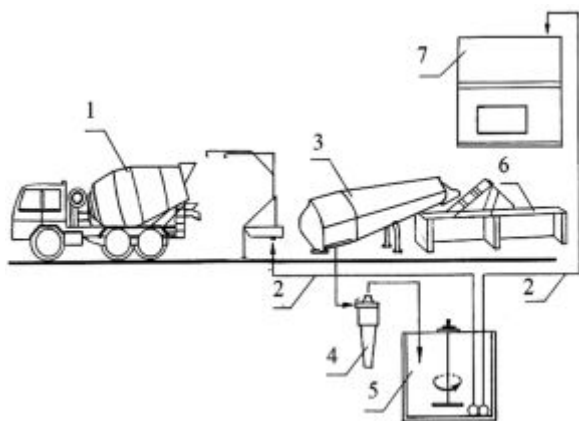


Рис. 1 – Технологічна схема установки рециклінгу залишкового бетону: 1 – бетоновоз; 2 – промивні проводки; 3 – прилад для переробки; 4 – циклонна віддільна система; 5 – змішувальний бак; 6 – вібраційний грохот; 7 – бетонозмішувальний вузол.

Отримання вторинного щебеню з відходів бетону майже в 8 разів енергоефективніше, ніж видобування природнього щебеню, наприклад, гранітного чи з інших гірських порід [8], який використовують українські заводи ЗБК у якості крупного наповнювача [9]. І хоча поклади гірських порід для виготовлення будівельного гравію та щебеню на теренах України досить великі, причому у всіх регіонах, використання вторинного щебеню знизить собівартість товарного бетону майже на чверть. Вторинний щебінь за якістю нічим не поступається первинному [10], але коштує набагато дешевше і його не треба привозили з кар'єрів за багато кілометрів від заводу залізобетонних конструкцій. Окрім цього, відходи будівництва погіршують екологічну безпеку міста, тому місцева влада постійно і суттєво підвищує тарифи на прийом сміття або повністю забороняє сміттєзвалища на своїй території. Процедура утилізації бетонних відходів економить навіть на отриманні дозволу на їх захоронення.

Вся сировина (і первинна, і вторинна), яку використовують у промисловості будівельних матеріалів для виготовлення щебеню, заповнювачів і самих різноманітних сипких матеріалів, являє собою суміш кусків, зерен та пилоподібних часток самих різних

розмірів. Для подрібнення цієї суміші традиційно використовують дробарки: вони дають змогу подрібнити матеріал і отримати продукт подрібнення з розмірами більше п'яти міліметрів. Процес зменшення розмірів кусків матеріалу під дією механічних сил зазвичай умовно поділяють на грубе дроблення (до кусків розмірами менше 250 мм), середнє (до кусків розмірами від 30 до 125 мм) і дрібне (до кусків від 3 до 20 мм). Не дивлячись на те, що в останні роки розроблені такі новітні способи подрібнення як ультразвуковий, гравітаційний, електрогідравлічний і навіть за допомогою лазерного променя, зазвичай у якості методів подрібнення вибирають роздавлювання, стирання, розколювання чи удар. Для подрібнення порівняно грубих кусків матеріалу з початковим розміром майже 1200 мм призначені щоківі дробарки (в них матеріал подрібнюється або роздавлюванням, або роздавлюванням зі стиранням), конусні (в них подрібнення відбувається неперервно роздавлюванням і частково стиранням), валкові (роздавлюванням і рідше, роздавлюванням з стиранням), а також молоткові дробарки ударної дії.

Сьогодні для переробки будівельних відходів на заводах ЗБК використовуються звичайні щоківі дробарки (переважно імпортного виробництва (PARKER, HARTL). Але значно більш сучасними та продуктивними є віброщоківі дробарки, які мають принципові відмінності від відомих щоківих дробарок, а саме: висока частота ударів щік, що забезпечує підвищену міру дроблення; ударно-вібраційна дія щік, що забезпечує руйнування матеріалу при менших зусиллях; можливість роботи як при дозованому завантаженні, так і при повній загрузці; м'яка віброізоляція і автоматичне сортування не подрібненого матеріалу [11]. Технічні характеристики типорозмірного ряду віброщоківих дробарок, якими доцільно, на наш погляд, замінити звичайні щоківі дробарки на заводі ЗБК-5, наведені в таблиці 1.

Перспективними є також мобільні рециклінгові установки, які використовуються на місці утворення будівельних відходів. Рециклінг будівельних відходів безпосередньо на місці будівлі дозволяє економити у тому числі і на закупівлі будівельних матеріалів. Вторинні матеріали коштують дешевше нових. А коли будівельні відходи утилізуються на місці демонтажу, вторинний щебінь для нового будівництва вже знаходиться на будмайданчику.

Рециклінг будівельний відходів відбувається на місці демонтажу; занадто великі шматки бетону розбираються та сортуються за допомогою екскаватора або розрізаються гідроножицями на шматки меншого розміру. Технологічна схема рециклінгу брухту бе-

тонних відходів за допомогою мобільних рециклінгових установок наведена на рисунку 2.

Таблиця 1 – Технічні характеристики віброщоккових дробарок

Технічні параметри	Основні параметри і розміри				
Розміри приймального отвору, мм	80 × 300	130 × 300	440 × 800	440 × 1200	600 × 800
Найбільша продуктивність на матеріалі середньої міцності, т/ч	1	1,5	35	50	55
Найбільша крупність початкового живлення, мм	65	110	350	350	500
Крупність готового продукту, мм	15	20	40	50	70
Частота коливань щік, min^{-1}	1500	1500	1000 – 1500	1000	1000 – 1500
Потужність приво-ду, кВт	2×7,5	2×11	2×30	2×45	2×40
Габаритні розміри дробарки, довжина, ширина, висота, мм	1500 1240 1400	1760 1370 1200	2600 2100 2000	4000 3150 2500	3000 2100 2800

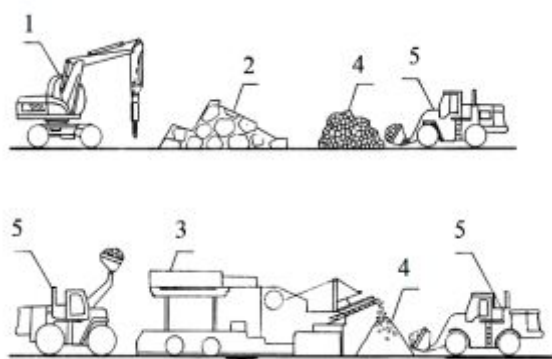


Рис. 2 – Технологічна схема рециклінгу брухту бетонних відходів: 1 – екскаватор з гідроножницями і гідромолотом; 2 – бетонний брухт; 3 – прилад для переробки; 4 – підготовлений матеріал; 5 – навантажувач.

Для використання зайвої води і транспортування всього шламу зі всіх куточків виробництва найбільш перспективні, на наш погляд, водні транспортні системи, які дають можливість транспортування малих (0,2 мм) часток на великі відстані. Ці малі частки дуже важливо відокремити від піску та інших фракцій, що забезпечить запобігання твердінню витягнутого матеріалу.

Промитий матеріал має бути відокремлено і зібрано у спеціальний контейнер, а вода з часточками розміром менше ніж 0,2 мм має зберігатися в окремо-

му баці, де за допомогою мішалки часточки підтримуються у завислому вигляді, що запобігає накопиченню і затвердінню цементного молочка.

Утворення шламу відбувається у спеціальному бункері (де під дією сили тяжіння накопичуються найдрібніші частинки) до певного стану, після чого він використовується у виробництві бетону.

Отриманий шлам може бути використано у виробництві самоущільнюючого бетону (що дозволить зекономити до 80 % спеціальних домішок), обмазок спеціального призначення і таке інше. Його використання призводить до скорочення часу схоплювання і до економії часу, що витрачається на весь виробничий процес, виготовлення бетонних і залізобетонних виробів [12].

Технологічна схема використання води після промивки обладнання наведена на рисунку 3.

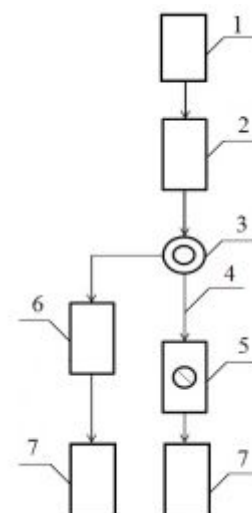


Рис. 3 – Технологічна схема використання води після промивки обладнання: 1 – установка рециклінгу; 2 – бункер зі змішувачем; 3 – очисна вежа; 4 – шламопровід; 5 – шламобункер; 6 – бункер з очищеною водою; 7 – змішувач.

Висновки.

Проведено аналіз впливу заводів ЗБК на довкілля, огляд стану переробки відходів на діючих вітчизняних заводах та існуючих методів рециклінгу відходів виробництва бетону та виробів з нього.

Запропонований найбільш раціональний шлях зменшення негативного впливу діючих заводів ЗБК на довкілля – екологізація їх технологічних циклів.

Розроблена концепція екологізації діючих підприємств ЗБК, яка полягає в тому, що підприємство повинне стати екологічно чистим модулем. Центральною ланкою цього модуля має бути система рециклінгу для повторного використання відходів виробництва: шламу після промивки міксерів та барабанів та брухту ЗБК.

Запропонований метод переробки шламу, наведена технологічна схема установки рециклінгу залишкового бетону. Також проведено огляд існуючих методів переробки брукху, наведена технологічна схема установки переробки брукху ЗБК. Запропоновані віброщогокові дробарки для отримання вторинного щебеню з відходів бетону. Все це дозволить зменшити негативний вплив на навколишнє середовище за допомогою сучасної системи рециклінгу брукху.

Список літератури

1. Захаренкова В. В. Характеристика экологического риска для здоровья населения от воздействия выбросов заводов ЖБК / В. В. Захаренкова // Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – № 3. – С. 97 – 98.
2. Згуровський М. З. Сталый розвиток у глобальному і регіональному вимірах: аналіз за даними 2005 р. / М. З. Згуровський. – К.: Політехніка, 2006. – 84 с.
3. Черданцев В. А. Современные концепции устойчивого развития / В. А. Черданцев, Б. В. Робинсон // Вестник НГУЭУ. – 2009. – № 2. – С. 14 – 24.
4. Большаков Б. Е. Наука устойчивого развития / Б. Е. Большаков. – М.: РАЕН, 2011. – 272 с.
5. Арсентьев В. А. Современные технологические линии для строительного рециклінга / В. А. Арсентьев, В. З. Мармандян, Д. Д. Добромислов // Строительные материалы. – 2006. – № 8. – С. 64 – 66.
6. Buck A. D. Recycled concrete as a source of aggregate. *Journal of American concrete Institute*. 1977, No. 16, pp. 212 – 219.
7. Tam W. Y. V., Tam C. M. Evaluations of existing waste recycling methods: a Hong Kong study. *Building and Environment*. 2006, Vol. 41, No. 12, pp. 1649 – 1660.
8. Кривилева С. П. Минералы и горные породы / С. П. Кривилева, О. Н. Рассоха. – Х.: «Точка», 2014. – 178 с.
9. Кривилева С. П. Драгоценная Украина: минералы и горные породы регионов / С. П. Кривилева, О. Н. Рассоха. – Х.: Фінарт, 2016. – 160 с.
10. Горшков Р. К. Использование вторичных ресурсов в промышленности строительных материалов: методология и практика / Р. К. Горшков. – М.: Экслибрис-Пресс, 2004. – 288 с.
11. Дубінін А. І. Обладнання хімічних виробництв та підприємств будівельних матеріалів / А. І. Дубінін, В. М. Атаманюк, В. П. Дулеба. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2013. – 292 с.
12. Красиникова Н. М. О возможности использования шлама переработки бетонных отходов / Н. М. Красиникова, Н. М. Морозов, А. С. Казанцева // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – № 3. – С. 121 – 126.

References (transliterated)

1. Zakharenkova V. V. Kharakteristika ekologicheskogo riska dlya zdorov'ya naseleniya ot vozdeystviya vybrosov zavodov ZHBK [Characteristics of environmental risk for public health from the impact of the emissions of the plant reinforced concrete framing] *Mezhdunarodnyy zhurnal eksperimental'nogo obrazovaniya*, 2015, No. 3, pp. 97 – 98.
2. Zgurovskiy M. Z. Stalyy rozvytok u hlobal'nomu i rehional'nomu vymirakh: analiz za danymy 2005 r. [Sustainable development in global and regional dimensions: analysis according to data of 2005]. Kiev, Politehnika Publ., 2006, 84 p.
3. Cherdantsev V. A., Robinson B. V. Sovremennyye kontseptsii ustoychivogo razvitiya [Modern concepts of sustainable development]. *Vestnik NSUEM [Bulletin of the Novosibirsk State University of Economics and Management]*. Novosibirsk, NSUEM Publ., 2009, No. 2, pp. 14 – 24.
4. Bolshakov B. E. Nauka ustoychivogo razvitiya [Science of sustainable development]. Moscow, RAEN Publ., 2011. 272 p.
5. Arsentev V. A., Marmandyan V. Z., Dobromyslov D. D. Sovremennyye tehnologicheskie linii dlya stroitel'nogo retsiklinga [Modern technological lines for building recycling]. *Stroitelnyye materialy*, 2006, No. 8, pp. 64 – 66.
6. Buck A. D. Recycled concrete as a source of aggregate. *Journal of American concrete Institute*, 1977, No. 16, pp. 212 – 219.
7. Tam W. Y. V., Tam C. M. Evaluations of existing waste recycling methods: a Hong Kong study. *Building and Environment*, 2006, Vol. 41, No. 12, pp. 1649 – 1660.
8. Krivileva S. P., Rassokha O. M. Mineraly i gornyye porody [Minerals and mountain breeds]. Kharkiv, Tochka Publ., 2014, 124 p.
9. Krivileva S. P., Rassokha O. M. Dragotsennaya Ukraina: mineraly i gornyye porody regionov [Precious Ukraine: minerals and rocks of regions]. Kharkiv, Finart Publ., 2014, 178 p.
10. Gorshkov R. K. Ispolzovanie vtorichnykh resursov v promyshlennosti stroitelnykh materialov: metodologiya i praktika [Use of secondary resources in the building materials industry: methodology and practice]. Moscow, Ekslibris-Press Publ., 2004, 288 p.
11. Dubinin A. I., Atamanyuk V. M., Duleba V. P. Obldannyya khimichnykh vyrobnystv ta pidpryyemstv budivel'nykh materialiv. [Equipment of chemical manufactures and enterprises of building materials]. L'viv, Vydavnytstvo L'vivskoyi politehniki Publ., 2013, 292 p.
12. Krasnikova N. M., Morozov N. M., Kazantseva A. C., O vozmozhnosti ispolzovaniya shlama pererabotki betonnykh othodov [On the possibility of using sludge for the processing of concrete waste]. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta*, 2015, No. 3, pp. 121 – 126.

Надійшла (received) 20.11.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Рециклінг відходів виробництва та брукху бетонних конструкцій як центральна ланка концепції екологізації заводів ЗБК / В. О. Автомонова, В. В. Власенко, К. О. Зайцева, С. П. Кривільова // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 16 – 23. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.

Рециклінг отходов производства и лома бетонных конструкций как центральное звено концепции экологизации заводов ЖБК / В. А. Автомонова, В. В. Власенко, К. А. Зайцева, С. П. Кривилева // Вісник

НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 16 – 23. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.

Recycling of production waste and scrap of concrete structures as the central link in the environmentalization concept of plant of reinforced concrete framing / V. O. Avtonomova, V. V. Vlasenko, K. O. Zaitseva, S. P. Krivileva // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No 48 (1269). – P. 16 – 23. – Bibliogr.: 12 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Автомонова Вікторія Олександрівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», магістрант; тел.: (097) 413-53-51; e-mail: viktoriya.avtonomova.1996@gmail.com

Автомонова Виктория Александровна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», магистрант; тел.: (097) 413-53-51; e-mail: viktoriya.avtonomova.1996@gmail.com

Avtonomova Viktoriya Oleksandrivna – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, graduate student; tel.: (097) 413-53-51; e-mail: viktoriya.avtonomova.1996@gmail.com

Власенко Влада Валеріївна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (096) 543-72-32; e-mail: vladavlasenko@gmail.com

Власенко Влада Валерьевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», студент; тел.: (096) 543-72-32; e-mail: vladavlasenko@gmail.com

Vlasenko Vlada Valer'yevna – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, student; tel.: (096) 543-72-32; e-mail: vladavlasenko@gmail.com

Зайцева Ксенія Олександрівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (066) 198-80-05; e-mail: rydaya97@gmail.com

Зайцева Ксения Александровна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», студент; тел.: (066) 198-80-05; e-mail: rydaya97@gmail.com

Zaitseva Ksenia Oleksandrivna – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, student; tel.: (066) 198-80-05; e-mail: rydaya97@gmail.com

Кривільова Светлана Павлівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри хімічної техніки та промислової екології; тел.: (066) 340-74-26; email: sv.krivilyova1@gmail.com

Кривелева Светлана Павловна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры химической техники и промышленной экологии; тел.: (066) 340-74-26; email: sv.krivilyova1@gmail.com

Krivileva Svetlana Pavlovna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Associate Professor at the Department of Chemical-engineering and industrial ecology; tel.: (066)340-74-26; email: sv.krivilyova1@gmail.com

УДК 621.35

Т. А. БІЛОУС, Г. Г. ТУЛЬСЬКИЙ, А. М. КОРОГОДСЬКА, М. О. ПОДУСТОВ

ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ РОБОЧИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ ПЕРОКСИОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Використання електрохімічного синтезу дозволяє одержувати пероксиоцтову кислоту високої чистоти. Обґрунтовано вибір стадійності електрохімічного синтезу пероксиоцткової кислоти. Побудована діаграма Е – рН системи $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$. Методом вольт-амперометрії досліджені анодні процеси в водних розчинах оцтової кислоти в діапазоні концентрацій 0,5...9 моль/дм³ на платиновому електроді. Електрохімічний синтез пероксиоцткової кислоти суміщений з виділенням кисню з води. Показано, що збільшення концентрації оцтової кислоти до 6 моль/дм³ зсуває рівноважний потенціал на платиновому електроді у позитивний бік, що викликано зростаючою адсорбцією органічних сполук. Встановлено, що робочі концентрації оцтової кислоти, при яких досягається максимальний вихід за струмом, знаходяться у діапазоні 2...5 моль/дм³.

Ключові слова: оцтова кислота, пероксиоцтова кислота, електрохімічний синтез, платиновий анод, суміщені процеси.

Использование электрохимического синтеза позволяет получать пероксиуксусную кислоту высокой чистоты. Обоснован выбор стадийности электрохимического синтеза пероксиуксусной кислоты. Построена диаграмма Е – рН системы $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$. Методом вольт-амперометрии исследованы анодные процессы в водных растворах уксусной кислоты в диапазоне концентраций 0,5...9 моль/дм³ на платиновом электроде. Электрохимический синтез пероксиуксусной кислоты совмещенный с выделением кислорода с воды. Показано, что увеличение концентрации уксусной кислоты до 6 моль/дм³ сдвигает равновесный потенциал на платиновом электроде в положительную сторону, что вызвано возрастающей адсорбцией органических соединений. Установлено, что рабочие концентрации уксусной кислоты, при которых достигается максимальный выход по току, находятся в диапазоне 2...5 моль/дм³.

Ключевые слова: уксусная кислота, пероксиуксусная кислота, электрохимический синтез, платиновый анод, совмещенные процессы.

Disadvantages of traditional methods of peroxyacetic acid synthesis stimulate the search of new technological solutions which meet the requirements of modern production. A high-purity peroxyacetic acid may be produced by electrochemical method. The aim of this work was to determine the nature of the substances involved in the combined processes on the platinum anode in a wide range of concentrations of acetic acid and the potential of the anode. The choice of staging of electrochemical synthesis of peroxyacetic acid is substantiated. The E – pH diagram of the $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ system is constructed. It has been shown that the peroxy group can be formed by both the oxidation of the acetate ion at the anode-electrolyte interface and the action of the peroxy compound synthesized on the anode surface on acetic acid molecule. Anodic processes in the solutions of acetic acid in the concentration range of 0,5...9 mol/dm³ have been investigated by the voltammetry method on a platinum electrode. It has been shown that increasing the acetic acid concentration up to 6 mol/dm³ shifts the equilibrium potential on the platinum electrode in the positive direction which is caused by the increasing adsorption of organic compounds. It has been established that the working concentration of acetic acid at which the maximum current efficiency are in the range of 2...5 mol/dm³. It has been shown that the formation of peroxyacetic acid is possible when the current densities greater than 100...150 mA/cm².

Keywords: acetic acid, peroxyacetic acid, electrochemical synthesis, platinum anode, combined processes.

Вступ. Пероксиоцтова кислота (ПООК) – це сильний дезінфектант з широким спектром антимікробної активності. Використовується як дезінфікуючий і протимікробний засіб в медицині та харчовій промисловості, як пастеризатор на пивоварнях та винних заводах, як вибілювальний агент в целюлозно-паперовому та текстильному виробництві, в промисловості для синтезу епоксидних з'єднань і т.п. Широкому розповсюдженню перешкоджає висока вартість ПООК пов'язана з обмеженим виробництвом та не тривалим терміном зберігання.

На теперішній час ПООК одержують в промислових масштабах хімічним синтезом, шляхом взаємодії концентрованої оцтової кислоти з концентрованим пероксидом водню в присутності кислотного каталізатору [1]. В якості кислотного каталізатору найчастіше використовують H_2SO_4 . Процес утворення ПООК хімічним способом проходить зі значними втратами пероксиду водню, а кінцевий продукт потребує засто-

сування стабілізаторів та спеціальних умов зберігання.

Застосування електрохімічних технологій одержання ПООК, в широкому діапазоні робочих концентрацій безпосередньо на місцях використання, виключає витрати пов'язані з хімічним синтезом, транспортуванням та зберіганням, кислота виробляється у кількості, необхідній для споживання [2 – 4].

Мета роботи. Встановити природу речовин, які приймають участь у суміщених процесах на платиновому аноді, в широкому діапазоні концентрацій оцтової кислоти та потенціалу аноду.

Методика експерименту. Електроліти готували шляхом розбавлення концентрованої оцтової кислоти марки «хч» дистильованою водою. рН водних розчинів оцтової кислоти визначали рН-150 М.

Вольт-амперні залежності отримували за допомогою імпульсного потенціостату ПІ-50-1 з програматором ПР-8. Швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с.

Поляризаційні виміри проводили в електрохіміч-

ній коміріці при температурі 18 – 22 °С. В якості аноду використовували платиновий диск з робочою поверхнею 1,13 см². Допоміжний електрод – платина. Електрод порівняння – хлорид-срібний, підведений до поверхні аноду за допомогою скляного ключа. Всі значення потенціалів перераховані відносно водневого електроду.

Результати експерименту та їх обговорення.

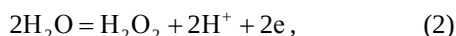
При електролізі водних розчинів оцтової кислоти на аноді протікають наступні суміщені процеси:

- 1) цільовий (утворення ПООК):

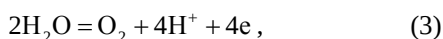


$$E_{\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOOH}} = 1,8186 - 0,0591 \cdot \text{pH};$$

- 2) побічні:



$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2} = 1,776 - 0,0591 \cdot \text{pH};$$



$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 1,228 - 0,0591 \cdot \text{pH}.$$

Наведені стандартні потенціали близькі один до одного. Тому практично не можливе проведення електрохімічного синтезу цільового продукту (ПООК) без участі побічних суміщених процесів.

Для визначення параметрів електрохімічного синтезу необхідно було встановити природу речовин, які приймають участь в анодному процесі. Для досліджень використовували водні розчини оцтової кислоти в діапазоні концентрацій 0,5...9 моль/дм³, що відповідає діапазону pH = 1,4...2,7.

Для визначення областей термодинамічної вірогідності існування речовин, які приймають участь в (1 – 3), в широкому діапазоні електродних потенціалів було побудовано діаграму E – pH системи CH₃COOH – H₂O (рис. 1).

Лінія 1 (рис. 1) відповідає рівновазі системи CH₃COOH/CH₃COOOH (1); лінія 2 – рівновазі системи H₂O/H₂O₂ (2); лінія 3 – рівновазі системи H⁺/H₂O₂ (E_{H⁺/H₂O₂} = 1,776 – 0,0886 · pH); лінія 4 – рівновазі системи CH₃COO[–]/CH₃COOH (pH = 3,7); лінія b – рівновазі системи H₂O/O₂ (3).

Для обґрунтування технологічних показників електролізу необхідно визначити шляхи утворення пероксо-групи при синтезі ПООК. Пероксо-група може бути утворена, як шляхом окислення ацетат-іону на границі розділу анод-електроліт, так і при дії перо-

ксо-сполуки, синтезованої на поверхні аноду, на молекулу оцтової кислоти.

Аналіз діаграми (рис. 1) свідчить про те, що паралельно з процесом (2) можливе утворення ПООК по хімічному механізму, за участі пероксо-сполук, синтезованих на аноді:



Тому, при реалізації першого шляху необхідно створити умови, при яких перебіг процесів виділення кисню (3) та утворення пероксиду водню (2) буде гальмуватися, а перебіг утворення ПООК (1) полегшиться. При реалізації другого шляху необхідно створити умови, при яких перебіг процесу виділення кисню (3) буде гальмуватися, а перебіг процесів утворення пероксиду водню (2) та ПООК (4) полегшиться.

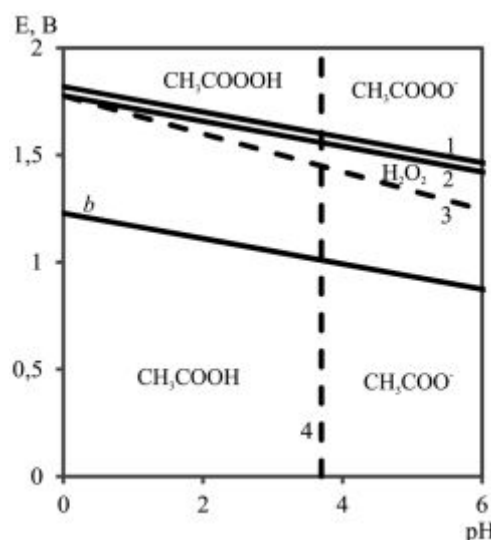


Рис. 1 – Діаграма E – pH системи CH₃COOH – H₂O

Так як платина являється каталізатором розпаду пероксиду водню, то в подальшому доцільно організовувати електроліз в якому переважно буде реалізовуватися процес (1).

Для дослідження умов реалізації процесу (1) були проведені вольт-амперні дослідження.

Поляризаційні виміри проводили на плоскому платиновому аноді з ізолюваною тильною та торцевими сторонами. Платиновий анод було обрано через високу перенапругу протікання побічного процесу – виділення кисню. Також кінетика анодного процесу на платині в водних розчинах добре досліджена в широкому діапазоні pH та потенціалів [3, 4].

На рисунку 2 представлені анодні потенціодинамічні залежності отримані на платиновому електроді в водних розчинах оцтової кислоти.

Підйом струму для 0,5 моль/дм³ оцтової кислоти (рис. 2) починається при потенціалі 1...1,1 В. Рівно-

важний потенціал для рівняння (3) в цих умовах (рН = 2,67) складає 1,07 В.

Тобто, здви́г потенціалу в більш позитивну область призводить до зсуву рівноваги рівняння (3) в бік виділення кисню. Рівноважний потенціал рівняння (1) в цих умовах (рН = 2,67) складає 1,66 В. Цей потенціал досягається при густині струму 5,5...6,1 мА/см². При більш позитивних значеннях потенціалу процеси (1) та (3) є суміщеними. Частину струму, яка витрачається на кожен з цих процесів, можна визначити за результатами аналізів кількості кисню, який виділюється, та ПООК, що утворилася.

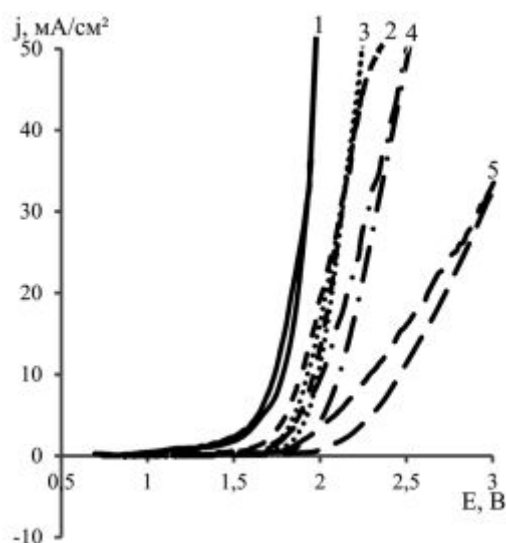


Рис. 2 – Анодні поляризаційні залежності на платині в розчинах оцтової кислоти, моль/дм³: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 6; 5 – 9.

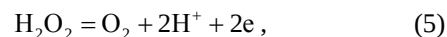
Підйом струму для 1...9 моль/дм³ оцтової кислоти (рис. 2) починається при потенціалах 1,6...1,8 В та супроводжується суміщеними процесами утворення пероксиду водню по рівнянню (2), ПООК по рівнянню (1) та виділення кисню по рівнянню (3).

Таблиця 1 – Значення рівноважних потенціалів з урахуванням відповідних значень рН

Концентрація оцтової кислоти, моль/дм ³	рН	$E_{\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOH}}^0$, В	$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2}$, В	$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$, В	$E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2}$, В
0,5	2,67	1,661	1,618	1,070	0,524
1	2,52	1,669	1,627	1,079	0,533
3	2,18	1,689	1,647	1,099	0,553
6	1,78	1,713	1,671	1,123	0,577
9	1,43	1,734	1,691	1,143	0,597

Для подальшого обґрунтування робочих концентрацій оцтової кислоти в електроліті на рисунку 3 наведено залежність анодного потенціалу від концентрації оцтової кислоти при відповідних значеннях густини струму. На хід залежностей (рис. 3) значно впливає адсорбція ацетат-іонів та молекул оцтової кислоти

В цьому діапазоні потенціалів виділення кисню може перебігати через утворення пероксиду водню:



$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = 0,682 - 0,0591 \cdot \text{pH}.$$

Розрахункові значення рівноважних потенціалів з урахуванням відповідних значень рН досліджуваних розчинів оцтової кислоти наведено в таблиці 1.

На вихід за струмом продуктів таких суміщених процесів значний вплив має концентрація оцтової кислоти в електроліті.

Слід зауважити, зі збільшенням концентрації оцтової кислоти в електроліті, при однакових анодних потенціалах, знижуються робочі густини струму. З одного боку це пов'язано зі зміною співвідношення концентрації ацетат-іонів і молекул CH_3COOH , а з іншого, зі зміною рН розчинів.

В роботі [5] показано, що найбільшу електропровідність мають розчини оцтової кислоти в діапазоні концентрацій 2,1...4,5 моль/дм³. Це дає змогу припустити, що утворення пероксо-групи, в цьому діапазоні концентрацій, протікає за участі в цільовій анодній реакції ацетат-іону.

На основі вище сказаного, зроблено висновок проте, що електрохімічний синтез ПООК доцільно проводити в діапазоні концентрацій оцтової кислоти 2...5 моль/дм³ при густині струму більше за 100...150 А/м².

Для збільшення виходу за струмом ПООК слід використовувати промотори утворення пероксо-групи. В якості промоторів утворення пероксо-групи можуть бути використані: роданіди, хлориди, йодиди, фториди та інші.

на поверхні платинового електрода. Для низьких значень густини струму 0,1...0,4 мА/см² (рис. 3) спостерігається максимум при концентраціях оцтової кислоти 3...3,5 моль/дм³, що відповідає максимуму електропровідності таких розчинів [5].

Відповідно в діапазоні таких концентрацій оцтової кислоти у розчині міститься найбільша кількість ацетат-іонів і саме вони переважно приймають участь в анодному процесі.

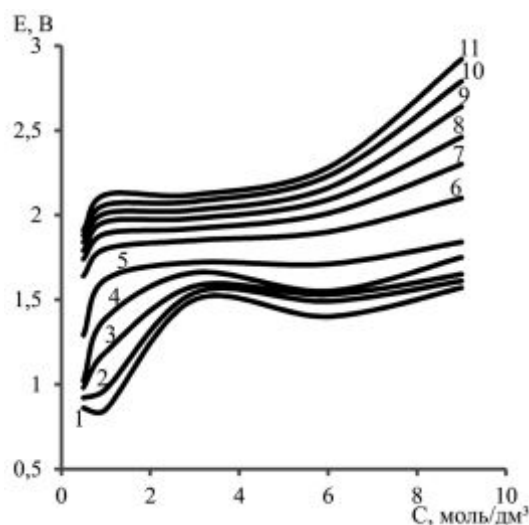


Рис. 3 – Залежності анодного потенціалу від концентрації оцтової кислоти при густині струму, mA/cm^2 : 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,4; 5 – 1; 6 – 5; 7 – 10; 8 – 15; 9 – 20; 10 – 25; 11 – 30.

При густинах струму $> 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ в діапазоні концентрацій оцтової кислоти $2 \dots 5 \text{ моль}/\text{дм}^3$ потенціал анодного процесу практично не зазнає змін, що вказує на участь в анодному процесі також і молекул оцтової кислоти за механізмом (4). Для встановлення кількісного співвідношення молекул та іонів оцтової кислоти, що прийняли участь в анодному процесі, необхідно дослідити адсорбційні процеси у цих умовах.

Висновки.

На підставі термодинамічного аналізу визначено, що електрохімічний синтез ПООК у водних розчинах оцтової кислоти суміщений з процесами генерації кисню та пероксо-сполук.

Встановлено, що в залежності від концентрації оцтової кислоти та потенціалу аноду, електрохімічний синтез ПООК перебігає через окислення ацетат-іону або молекул оцтової кислоти. Побудовано діаграму $E - \text{pH}$ системи $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$.

Встановлено, що в діапазоні концентрацій $3 \dots 3,5 \text{ моль}/\text{дм}^3$ оцтової кислоти у водному розчині

міститься найбільша кількість ацетат-іонів і саме вони переважно приймають участь в анодному процесі. При густинах струму $> 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ в діапазоні концентрацій $2 \dots 5 \text{ моль}/\text{дм}^3$ оцтової кислоти участь в анодному процесі приймають також і молекули оцтової кислоти

Показано, що електрохімічний синтез ПООК доцільно проводити в діапазоні концентрацій оцтової кислоти $2 \dots 5 \text{ моль}/\text{дм}^3$ при густині струму більше за $100 \dots 150 \text{ A}/\text{m}^2$.

Список літератури

1. Dul'neva L. V., Moskvina A. V. *Kinetics of formation of peroxyacetic acid*. Russian Journal of General Chemistry, 2005, Vol. 75, No 7, pp. 1125 – 1130.
2. Moraleda I., Llanos J., Sáez C., Rodrigo M. A., Cañizares P. *Integration of anodic and cathodic processes for the synergistic electrochemical production of peracetic acid*. Electrochemistry Communications, 2016, Vol. 73, pp. 1 – 4.
3. Bilous T. A., Tulskey G. G. *Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: monograph*. Kyiv, KNUTD, 2016, pp. 244 – 248.
4. Bilous T. A., Tulskey A. G., Matrunchyk O. L. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph*. Kyiv, KNUTD, 2017, pp. 230 – 234.
5. Shcherbakov V. V., Barbotina N. N., Ponamareva T. N. *Electroconductivity changing tendency of concentrated of formic and acetic acids binary aqueous solutions and water-formic acid-acetic acid ternary solution*. Russian Journal of Electrochemistry, 2009, Vol. 45, No 8, pp. 925 – 928.

References (transliterated)

1. Dul'neva L. V., Moskvina A. V. *Kinetics of formation of peroxyacetic acid*. Russian Journal of General Chemistry, 2005, Vol. 75, No 7, pp. 1125 – 1130.
2. Moraleda I., Llanos J., Sáez C., Rodrigo M. A., Cañizares P. *Integration of anodic and cathodic processes for the synergistic electrochemical production of peracetic acid*. Electrochemistry Communications, 2016, Vol. 73, pp. 1 – 4.
3. Bilous T. A., Tulskey G. G. *Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: monograph*. Kyiv, KNUTD, 2016, pp. 244 – 248.
4. Bilous T. A., Tulskey A. G., Matrunchyk O. L. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph*. Kyiv, KNUTD, 2017, pp. 230 – 234.
5. Shcherbakov V. V., Barbotina N. N., Ponamareva T. N. *Electroconductivity changing tendency of concentrated of formic and acetic acids binary aqueous solutions and water-formic acid-acetic acid ternary solution*. Russian Journal of Electrochemistry, 2009, Vol. 45, No 8, pp. 925 – 928.

Надійшла (received) 09.10.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Обґрунтування вибору робочих концентрацій оцтової кислоти для електрохімічного синтезу пероксооцтової кислоти / Т. А. Білоус, Г. Г. Тульський, А. М. Корогодська, М. О. Подустов // Вісник НТУ «ХП». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХП». – 2017. – № 48 (1269). – С. 24 – 28. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Обоснование выбора рабочих концентраций уксусной кислоты для электрохимического синтеза пероксиуксусной кислоты / Т. А. Белоус, Г. Г. Тульский, А. Н. Корогодская, М. А. Подустов // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 24 – 28. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Justification of the choice of working concentrations of acetic acid for the electrochemical synthesis of peroxyacetic acid / T. A. Bilous, G. G. Tulsy, A. M. Korohodskaya, M. O. Podustov // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No. 48 (1269). – P. 24 – 28. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Білоус Тетяна Андріївна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; тел.: (097) 186-13-45; e-mail: beloustany@ukr.net.

Белоус Татьяна Андреевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирант; тел.: (097) 186-13-45; e-mail: beloustany@ukr.net.

Bilous Tetiana Andriyivna – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, postgraduate student; tel.: (097) 186-13-45; e-mail: beloustany@ukr.net.

Тульский Геннадій Георгійович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри Технічної електрохімії; тел.: (096) 575-63-65; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua.

Тульский Геннадий Георгиевич – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», заведующий кафедрой Технической электрохимии; тел.: (096) 575-63-65; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua.

Tulsy Gennadiy Georgiyovych – Doctor of Technical Sciences, Full Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Head of the Department of Technical electrochemistry; tel.: (096) 575-63-65; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua.

Корогодська Алла Миколаївна – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри Технічної електрохімії; тел.: (066) 229-60-68; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net.

Корогодская Алла Николаевна – доктор технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры Технической электрохимии; тел.: (066) 229-60-68; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net.

Korohodskaya Alla Mykolayivna – Doctor of Technical Sciences, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Associate Professor at the Department of Technical electrochemistry; tel.: (066) 229-60-68; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net.

Подустов Михайло Олексійович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри Автоматизації технологічних систем та екологічного моніторингу; тел.: (067) 577-65-57; e-mail: beloustany@ukr.net.

Подустов Михаил Алексеевич – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», заведующий кафедрой Автоматизации технологических систем и экологического мониторинга; тел.: (067) 577-65-57; e-mail: beloustany@ukr.net.

Podustov Mykhailo Olekiyovych – Doctor of Technical Sciences, Full Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Head of the Department of Automation of technological systems and environmental monitoring; tel.: (067) 577-65-57; e-mail: beloustany@ukr.net.

UDC 502

A. P. GINKUL, S. P. KRIVILEVA

DECREASING OF THREATS TO THE CONDITION OF ENVIRONMENT OF TURKMENISTAN AT THE HYDROCARBON AND MINERAL RAW MATERIALS MINING

Проаналізовані основні екологічні проблеми Туркменістану, викликані використанням екологічно небезпечних методів розвідки і видобування вуглеводневої і мінеральної сировини. Розглянуті основні методи видобування і транспортування нафти, газу і мінеральної сировини, що використовуються у Туркменістані, і екологічні наслідки їх застосування. Виявлені головні причини погіршення природного середовища Туркменістану при видобуванні вуглеводнів на шельфі Каспійського моря. Сформульовані пріоритетні напрями подальшого підвищення екологічної безпеки у нафтогазовому секторі і при видобуванні мінеральної сировини: широкомасштабне впровадження у виробництво новітніх енергоефективних технологій і останніх здобутків світової науки за усім циклом виробництва – від геологорозвідних робіт і розробки родовищ до транспортування і використання природних ресурсів.

Ключові слова: вуглеводнева сировина, родовища, методи розвідки, буріння, екологізація видобування сировини, деградація почв, порушення ландшафту, опустелювання, біорізноманіття.

Проанализированы основные экологические проблем Туркменистана, вызванные использованием экологически опасных методов разведки и добычи углеводородного и минерального сырья. Перечислены основные используемые в Туркменистане методы добычи и транспортировки нефти и газа и экологические последствия их применения. Выявлены основные причины ухудшения природной среды Туркменистана при добыче углеводородов на шельфе Каспийского моря. Сформулированы приоритетные направления дальнейшего повышения экологической безопасности в нефтегазовом секторе и при добыче минерального сырья : широкомасштабное внедрение в производство новых передовых энергоэффективных технологий и последних достижений мировой науки по всему циклу производства – от геологоразведочных работ, освоения и разработки месторождений до транспортировки, хранения и использования природных ресурсов.

Ключевые слова: углеводородное сырьё, месторождения, методы разведки, бурение, экологизация добычи сырья, деградация почвы, нарушение ландшафта, опустынивание, биоразнообразие.

The main ecological problems of Turkmenistan caused by the use of environmentally hazardous methods of exploration and production of hydrocarbon and mineral raw materials are analyzed. The main methods used in Turkmenistan for the extraction and transportation of oil and gas and the environmental consequences of their use are listed. The main causes of the deterioration of the natural environment of Turkmenistan during the extraction of hydrocarbons on the shelf of the Caspian Sea have been identified. Technological innovation in the exploration and production sector has equipped the industry with the equipment and practices necessary to continually increase the production of natural gas to meet rising demand. Hence formulated the prior areas for further rising of environmental safety in the oil and gas sector and extraction of mineral raw materials: wide introduction into the production of new innovative energy-efficient technologies and the latest achievements of the world science in the entire production cycle - from geologic explorations, development and development of production to transportation, storage and use of natural resources.

Keywords: export of hydrocarbon raw materials, equipment, Turkmen gas, exploration methods, drilling, dangerous extraction of raw materials, open manner extraction, greening of raw materials extraction, soil degradation, landscape disturbance, desertification, binding.

Introduction. Currently the mining and processing of hydrocarbon and mineral raw materials is the basis of the Turkmenistan economy. The state of affairs in the oil and gas industry largely determines the state of the entire economy of the country; the main source of income and the main source of foreign exchange earnings is the export of hydrocarbon raw materials and products of its processing. The structure of the oil and gas industry is dominated by the gas industry: Turkmenistan accounts for 11.7 % of proven global gas reserves and 1.2 % of its global production. As of October 1, 2011, the total geological reserves of natural gas and oil in the country were estimated at 71.21 billion tons (resource reserves of land deposits), and another 18.2 billion tons – the reserves of the sea shelf.

Since for decades, from the bowels of the Turkmen SSR, all mineral and raw materials have been systematically pumped out, and the republic (at the time of its entry into the USSR) was turned into a raw material appendage of more developed regions. The cost of compliance with

environmental requirements and the absence in the USSR of innovative technologies for drilling and production of raw materials led in those years to ignore the requirements of environmental protection and environmental safety due to the lack of scientific regulation of anthropogenic loads and an adequate subsoil use strategy, environmental degradation has become with creation in a number of regions (velayats) of a strained ecological situation that threatens the consequences for the health of the population of Turkmenistan. Serious threats to the entire Caspian region can be caused by potentially possible accidents and oil spills during the development of its reserves from the sea shelf [1]. It should be borne in mind that the main sources of pollution are the exploration of deposits, namely drilling and well equipment, as well as the related leakage, emergency emissions and associated water discharges, and oil refining effluents. To a much lesser extent, the impact of the actual operation of the wells: the extraction, transportation of oil, as well as its processing.

The collapse of the Soviet Union led to a collapse in demand for Turkmen gas, which was caused by the absence of its own main pipelines for its supply, and the liquidation by Russia of quotas set for Turkmen gas in Russian gas exports to the European market, and a decrease in the solvency of traditional markets, in particular Ukrainian markets. This led to the need for a drastic reduction in the volume of its production and, as a consequence, to the need to plug the wells. Diversification of gas export routes from the northern direction (to Russia) to the southern (to Iran) and the eastern (to China) led to a gradual increase and recovery of hydrocarbon production, but the predominant extensive development of the resource extraction industries and the irrational approach to processing raw materials (which led to excessive accumulation of waste) left a mark on the ecological situation in Turkmenistan [2]. By 2013, oil production has already reached 10 million tons per year, which is 0.006 % of global production. In total, Turkmenistan has identified 19 oil, gas-oil and 65 gas fields. In the northwestern regions of Turkmenistan, six small gas and several large oil fields have been identified.

The huge reserves of hydrocarbons and its wide production increase Turkmenistan's GDP and strengthen the country's economy as a whole, but the use of ecologically imperfect and therefore environmentally unsafe methods of exploration, production, transportation and processing of both hydrocarbons and other minerals seriously damages the state of the natural environment and public health. And the planned increase in production volumes, the introduction of new natural resources and conserved wells, the expansion of foreign economic relations require the development and introduction of an adequate modern mechanism for rational nature management, taking into account local specifics.

The purpose of this work is to study the current ecological situation in Turkmenistan and analyze threats to the state of the natural environment during the extraction of hydrocarbon and mineral raw materials.

Features of development of oil and gas fields in Turkmenistan. Exploration and operation of oil and gas fields and processing of hydrocarbon raw materials of Turkmenistan has its geological, geodynamic, technical and social regional features [3]. They make a significant contribution to the degradation of the environment. In terms of specific mortality, extraction, transportation and processing of hydrocarbons are among the "leading" areas: only ~ 5 % of people living near oil and gas enterprises do not complain about their health.

In the exploration of oil fields, the method of support drilling is used. The core, obtained from deep wells, is studied by layers. For this type of research, wells with a

depth of up to 7000 m are being drilled in promising areas. From one to several wells, from several dozen to several thousand wells – not only oil wells, but also control wells and drilling wells are drilled. The extracted oil is supplied to the pipeline and along it to the oil refinery.

In rotary drilling, the cut pieces of rock are raised to the surface with the help of working fluid circulating in the borehole. The applied chemical (so-called drilling) solutions promote not only the removal of particles to the surface, but also the formation of a mud cake on the walls of the well. These chemical solutions cause contamination of groundwater, soil and drinking water in the immediate vicinity of the drilling site.

Sometimes the drilling sites after the end of work resemble the places of nuclear catastrophe, turning into a zone of ecological disaster. When the well is opened, the oil under pressure starts to gush, but since this effect persists for a short time, then in the future, pumps are used to lift oil or inject compressed gas into the well. To increase the pressure in the formation, water is pumped into it. Horizontal wells are used for sub-gas zones and fields on the Caspian Sea shelf. At the same time, there is a risk of increasing seismic activity in the region. The increase in seismicity is associated with the extraction of oil: this leads to a change in the stress state of rocks in the massifs. For example, a strong earthquake with a magnitude of 6 points associated with oil production occurred in Western Turkmenistan in 1983: the Kumdag earthquake arose 20 years after the start of the Kumdag oil field development.

A very significant factor of pollution are associated (reservoir) waters, after separation they are discharged into natural ponds-evaporators – takyrs or barchanic depressions. Because of the oil film, the mass death of birds is sometimes observed on the surface of such "lakes", and because of their increased mineralization (exceeding in most cases 3,6 lb/in³) these waters slowly seep into the ground in the direction of groundwater movement instead of evaporation. Before the beginning of oil production, natural depressions in the terrain (takyr) should be used by the local population as a gathering place for drinking water. Now they are irretrievably spoiled (for example, on the Cheleken Peninsula) and water to the settlements have to be fed through many kilometers of waterways.

Methods of natural gas extraction. The extraction of natural gas is carried out only by the method of fountain operation of wells. After the location of the deposits is determined in the same way as the oil production technology, the well begins drilling with the introduction of a special drill and a working fluid – a solution. Due to natural energy, gas rises up to the surface of the earth, here it is collected in a pipeline and sent for processing. In the process of drilling operations, gas can also be released, as

well as during pumping through leaks in the gas pipeline. To date, reducing uncontrolled emissions is reduced to only two methods:

- a) controlled natural gas combustion;
- b) controlled release of gas into the atmosphere.

Both of them are environmentally unsafe and represent a vivid example of irrational use of natural resources. Significant impact on the deterioration of the quality of the surrounding natural and urban environment is caused by noise and vibration that occur at all stages of work. The use of various structural and engineering techniques leads to intensive soil degradation, which is particularly active in the west of the Turkmenistan during the development of oil deposits. In other regions, in connection with the discovery and development of gas deposits, the plants are equipped with multi-purpose gas fields and communication routes, which are the cause of technical depletion. The process of violation of an eclectic relay in the area of geological and prospecting works takes place during the stages of drilling operations, pipelines, as well as at the stage of the construction of areas for engineering objects.

Throughout the area of gas deposits, many-sided heavy engineering is moving. As a result, the points from the category of damaged ones with a slab of deflation go to the lagged ones with significant deflation [4]. On clayey ravines, the exploitation of an air transport by air leads to a disruption of the surface, and to the intensive dusting of the adjacent territory, which is particularly perceptible at the actual points and leads to serious consequences for human health.

The problem of desertification of territories is one of the most acute and intractable environmental problems. Currently, in Turkmenistan, about 30 gas plants are being built, there are 400 more gas-searching geological structures in search of gas. Entering into the operation of each craft reveals a remote controller on the floor of about 1482,63 acres.

In the contour of each structure, 15 % of the surface of the damaged penechas (about 74 acres) is barely rotted and almost irretrievably goes to the category of technogenic sands. The industrial development of the peninsula in Turkmenistan was particularly strengthened in the aftermath of the epidemic.

Significant local soil contamination and disturbance of the solvent cover occur in the non-fluidic atmosphere in the course of technological losses and accidents, when emissions of condensate and neutrity are deposited on the incoming territory. Oil as a result of natural processes seeps out of deposits on land and in the sea: thus, in the Caspian region, natural oil yields to the surface were always fixed. But with the development of oil and gas complexes, their technogenic impact has become very prob-

lematic: it is ubiquitous in areas where previously there has never been a natural manifestation [5].

Environmental problems in the extraction and transportation of oil and gas in the sea. Extraction of oil on the shelf, which is expected to increase in the near future, makes a significant contribution to the pollution of the water area [6], especially due to high accidents at oil producing offshore installations. In case of accidents from wells, oil, gas and sludge are released. In Turkmenistan, the bulk of oil production is located near Khazar: 56 offshore platforms with 116 wells are located here.

When drilling wells on the seabed, the spent drilling fluids are discharged into the sea and the drilled residues are ejected from the wells, which are ejected from the well and flowed under pressure; The range of transport depends on the velocity of the bottom currents and the size of the disintegrated particles. Drilling fluids, lubricating and cooling drills and pipes, removing slurries and maintaining the required pressure and integrity of the borehole, flow through the pipes down to the drill bit, and then return to the surface, carry with them fragments of rocks. They are complex dispersed systems, which include weighting agents; materials that reduce water loss; clogging agents; substances that prevent corrosion of equipment; stabilizers of aqueous suspensions; diluents of drilling fluids; substances that reduce friction; antibacterial additives and temperature stabilizers [7]. The spent drilling muds are poured into the sea and their solid phase is in the water column in the form of suspensions.

At the end of drilling, the main source of pollution is associated reservoir waters, the volume of which varies with time and geological formation; they are characterized by high temperature and significant mineralization.

A very useful situation also arises on pipelines that are located in the coastal part of the Caspian Sea in connection with the catastrophic rise of its level. In the case of storms, seawater renders the ground around the pipelines; this often leads to the explosion of pipes and the use of oil products in the sea. Oil spills are among the most complex phenomena, because at sea the oil can be in various migration forms (slick-surface film, emulsions, aggregates, forms sorbed by bottom sediments and dissolved, forms accumulated by bottom organisms), the quantitative ratio of which is determined by hydrometeorological conditions, composition and properties of oil, concentration of surfactants in water, etc.

Depending on the combination of these factors, the depth of immersion and the range of the oil slick are determined. A thin film of oil (at an oil contamination concentration of more than 0.289 lb/in³) on the surface of water suppresses the vital activity of phytoplankton, reduces the production of oxygen by algae, causes their

death, and also reduces the number of commercial fishes in the Caspian Sea [8]. At sea transportation of oil the main pollution factors are accidents, ballast water discharge and bunkering operations. The export of oil and oil products from Turkmenistan is carried out by tankers through the terminals of Aladzha and Ekerem and through the Turkmenbashi port.

Mining and construction of canals as a threat to the environment. In the process of construction and operation of the Garagum irrigation canal along its route there were different technogenic forms of the reef: dams, rocks, fields of high pulp, ravines, and others. In the north part of Turkmenistan nearby Dashoguz technogenic sands over 300 meters in wide were appeared, and they are forming in the line near channel mobile forms of sand (dunes).

Due to the predominantly shallow occurrence of minerals, their extraction in Turkmenistan is carried out in an open manner, which leads to the need to alienate significant areas, disturb the water balance of soils, deform them, the salinization of the soil layer, the accumulation of large quantities of empty rock waste. All these factors lead to soil degradation and a decrease in bioregeneration in the mining and transportation zone of mineral raw materials.

Reduction of threats to the state of the environment of Turkmenistan during the extraction of hydrocarbon and mineral raw materials. The Turkmen gas complex does not only form the structure of the economy, but it plays a decisive role in all stages of its development.

Until recently, during the extraction, transportation and processing of hydrocarbon and mineral raw materials, a significant outflow of greenhouse gases was produced, which was due to the widespread use of physically and morally obsolete equipment of Soviet times. The cardinal renewal of the entire technical park and the introduction of innovative technologies have made it possible to significantly reduce emissions of greenhouse gases.

Priority directions of further increase of environmental and economic efficiency in the non-oil sector and in the extraction of mineral raw materials are a wide integration in the production of new innovative energy-efficient technologies and recent world-wide achievements in the entire production cycle: from geologic exploration, development and development of production to transportation, storage and use of natural resources.

The main directions for increasing energy efficiency and energy efficiency in the extraction of hydrocarbon raw materials in the oil and gas complex are the introduction of modern methods for controlling the amount of pollutant emissions at all stages of technological processes [9]:

1. Use of automatic systems for the detection of tensils.
2. Decrease of leaks and gaps on the main and oil and gas pipelines.
3. Accomplishment of the system to account for transportation and consumption of oil and gas.
4. Construction of mini-compressor stations on low-production oil deposits.
5. Monitoring the internal consumption of natural gas.
6. The creation of the system of the rational use of oil, gas and mineral raw materials by the establishment of a strategic recovery.

Conclusions.

Turkmenistan's resource-producing industry faces a difficult task to ensure environmentally friendly extraction of mineral raw materials and hydrocarbons, without reducing their production and sales, which may lead to a deterioration of the economic situation in the country.

Specificity of environmental problems in Turkmenistan is due to the peculiarities of desert ecosystems. They are easily vulnerable and even with insignificant technogenic impact they leave the state of equilibrium; therefore, special attention should be given to the protection of the environment extractive industry.

Priority directions of increase of ecology in the raw materials sector are wide integration of innovative approaches of the world science in the whole production cycle.

References

1. Budowski G. The current state of World Conservation. *Nature and Resources*, 1973, Vol. 9, No 1, pp. 13 – 19.
2. Atamuradov H. I. Biodiversity, Genetic Diversity and Protected Areas in Turkmenistan. *Journal of Sustainable Forestry Food Products Press*, 2012, Vol. 9, No 1-2, pp. 73 – 88.
3. Fet V., Atamuradov H. I. *Biogeography and Ecology of Turkmenistan*. Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Academic Publishers, 1994, 650 p.
4. Мамай И. И. Динамика ландшафтов / И. И. Мамай. – М.: МГУ, 1992. – 168 с.
5. Тлеубергенов С. Т., Экологические проблемы Прикаспийского региона / С. Т. Тлеубергенов. – Алма-Ата: КазНИИНТИ, 1989. – 70 с.
6. Нельсон-Смит А. Нефть и экология моря / А. Нельсон-Смит. – М.: Прогресс, 1977. – 126 с.
7. Патин С. А. Экологические проблемы освоения нефтегазовых ресурсов морского шельфа / С. А. Патин. – М.: ВНИРО, 1977. – 349 с.
8. Жакашьева А. А. Экологические последствия добычи нефтегазовых ресурсов / А. А. Жакашьева // Вестник Челябинского ГУ. Серия: Экономика. – 2011. – № 31 (246). – С. 137 – 141.
9. С. П. Кривилева. Основные экологические проблемы Туркменистана и пути их решения / С. П. Кривилева, А. П. Гинкул. – Х.: Точка, 2017. – 69 с.

References (transliterated)

1. Budowski G. The current state of World Conservation. *Nature and Resurces*, 1973, Vol. 9, No 1, pp. 13 – 19.
2. Atamuradov H. I. Biodiversity, Genetic Diversity and Protected Areas in Turkmenistan. *Journal of Sustainable Forestry Food Products Press*, 2012, Vol. 9, No 1-2, pp. 73 – 88.
3. Fet V., Atamuradov H. I. *Biogeography and Ecology of Turkmenistan*. Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Academic Publishers, 1994, 650 p.
4. Mamay I. I. *Dinamika landshaftov [Dynamics of landscapes]*. Moscow: MGU Publ., 1992, 168 p.
5. Tleubergenov S. T. *Ekologicheskie problemy Prikaspiyskogo regiona [Environmental problems of the Caspian region]*. Alma-Ata: KazNIINTI Publ., 1989, 70 p.
6. Nel'son-Smit A. *Neft' i ekologiya morya [Oil and the ecology of the sea]*. Moscow: Progress Publ., 1977, 126 p.
7. Patin S. A. *Ekologicheskie problemy osvoeniya neftegazovykh resursov morskogo shel'fa [Ecological problems in the development of oil and gas resources of the sea shelf]*. Moscow: VNIRO Publ., 1977, 349 p.
8. Zhakashieva A. A. *Ekologicheskie posledstviya dobychi neftegazovykh resursov [Ecological consequences of oil and gas resources extraction]*. Vestnik Chelyabinskogo GU [Bulletin of the Chelyabinsk State university], 2011. – No 31 (246), pp. 137 – 141.
9. Krivileva S. P., Ginkul A. P. *Osnovnye ekologicheskie problemy Turkmenistana i puti ih resheniya [The main ecological problems of Turkmenistan and ways of their solution]*. Kharkiv, Tochka Publ., 2017, 69 p.

Received 17.11.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Зниження загроз стану довкілля Туркменістану при видобуванні вуглеводневої та мінеральної сировини / А. П. Гінкул, С. П. Кривільова // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ«ХПІ», 2017. – № 48 (1269). – С. 29 – 33. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Снижение угроз состоянию окружающей природной среды Туркменистана при добыче углеводородного и минерального сырья / А. П. Гинкул, С. П. Кривилева // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ«ХПІ», 2017. – № 48 (1269). – С. 29 – 33. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Decreasing of threats of the condition of environment of Turkmenistan at the hydrocarbon and mineral raw materials mining / A. P. Ginkul, S. P. Krivileva // Visnyk NTU "KhPI". – Series: Chemistry, chemical technology and ecology. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017. – No 48 (1269). – P. 29 – 33. – Bibliogr.: 9 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Гінкул Анастасія Павлівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», магістрант; тел.: +38 (098) 111 – 41 – 45; e-mail: asya3008@mail.ru

Гінкул Анастасія Павлівна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», магистрант; тел.: +38 (098) 111 – 41 – 45; e-mail: asya3008@mail.ru

Ginkul Anastasia Pavlovna – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", graduate student; tel.: +38 (098) 111 – 41 – 45; e-mail: asya3008@mail.ru

Кривільова Світлана Павлівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри хімічної техніки і промислової екології; тел.: +38 (057) 707 – 61 – 55; e-mail: spkri@ukr.net

Кривилева Светлана Павловна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры химической техники и промышленной экологии; +38 (057) 707 – 61 – 55; e-mail: spkri@ukr.net

Krivileva Svetlana Pavlovna – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), Associate Professor, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Associate Professor of the Department of the Chemical Technics and Industrial Ecology, tel.: +38 (057) 707 – 61 – 55; e-mail: spkri@ukr.net

УДК 541.123 : 546.175 : 546.65

*О. Г. ДРЮЧКО, Д. О. СТОРОЖЕНКО, Н. В. БУНЯКІНА, І. О. ІВАНИЦЬКА***ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ПРОМІЖНИХ ФАЗ У БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РЗЕ-ВМІСНИХ СИСТЕМАХ НІТРАТНИХ ПРЕКУРСОРІВ У ХОДІ ОБРОБЛЕННЯ З ТЕПЛОВОЮ АКТИВАЦІЄЮ**

У водно-сольовій системі $\text{KNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$, як модельній системі нітратних прекурсорів РЗЕ й елементів ІА, ІІА груп періодичної системи, встановлено посилення комплексоутворюючої здатності Nd^{3+} активацією нагріванням. Конкуруючі процеси заміщення молекул H_2O на NO_3^- -групи в оточенні Ln^{3+} створюють умови для утворення відповідних високосиметричних аніонних комплексів. З'ясовується можливість використання впливу особливостей процесів структуро- і фазоутворення у таких системах на хід формування і відтворення структурочутливих характеристик цільових продуктів.

Ключові слова: рідкісноземельні елементи, неодим, калій, магній, нітрати, комплексоутворення, водно-сольові системи, властивості.

В водно-солевой системе $\text{KNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$, как модельной системе нитратных прекурсоров РЗЭ и элементов ІА, ІІА групп периодической системы, установлено усиление комплексообразующей способности Nd^{3+} активацией нагреванием. Конкурирующие процессы замещения молекул H_2O на NO_3^- -группы в окружении Ln^{3+} создают условия для образования соответствующих высокосимметричных анионных комплексов. Выясняется возможность использования влияния особенностей процессов структуро- и фазообразования в таких системах на ход формирования и воспроизводства структурочувствительных характеристик целевых продуктов.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, неодим, калий, магний, нитраты, комплексообразование, водно-солевые системы, свойства.

In multicomponent water-salt system $\text{KNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$, as a model system of the REE nitrate precursors and elements of ІА, ІІА groups of the periodic system, which is currently being widely used in the synthesis of functional materials for various purposes, discovered an amplification of complexing ability of Nd^{3+} activated by heating. Competing processes of H_2O molecules replacement with NO_3^- -groups surrounded by Ln^{3+} create conditions for the formation of the corresponding high-symmetry anionic complexes. The factors influencing the complexation of Ln have been studied. All identified nitrates complex were synthesized in the form of a single crystal. Was conducted a study of their atomic-crystalline structure, forms of coordination polyhedra, such as coordination ligands, and a number of other properties with the help of chemical, X-ray phase analysis, X-ray structural analysis, the second harmonic generation of laser radiation, infrared spectroscopy, thermography and other methods. For Ln^{3+} ions complex formers established tendency to form a limited number of types of coordination polyhedra, three types of coordination NO_3^- -ligand. Coordination numbers of Nd^{3+} (Ln^{3+} cerium subgroup) in potassium compounds 12. Discovered the influence of the nature of Me^+ , Mg^{2+} on the form of coordination polyhedra, method of packaging systems in the spatial structure, properties of the compounds. It turns out the possibility of using the influence of the processes of structure and phase formation in such systems the formation and reproduction of the structure-sensitive characteristics of the target products.

Keywords: rare earth elements (REE), neodymium, potassium, magnesium, nitrates, the complexing, water-salt systems, property.

Вступ. Нині продовжується пошук нових методів і комплексних технологій для синтезу конструкційних і функціональних оксидних РЗЕ-вмісних матеріалів широкого призначення із використанням багатоконпонентних водно-сольових систем [1 – 7].

Наявні відомості щодо стану і можливих напрямів удосконалення технологій створення таких матеріалів, існуючі вимоги до їх стабільності й відтворюваності властивостей, розширення сфер їх використання [2 – 14] ініціювали продовження нашого дослідження за цією тематикою.

Сьогодні з'ясовуються способи управління технічними параметрами таких матеріалів через вибір складу, умов синтезу та способу оброблення.

А отримання досконалих зазначених матеріалів передбачає використання нанорозмірних частинок речовин – складових компонентів технологічних сумішей, а це у свою чергу підвищує інтерес до низь-

котемпературних способів їх синтезу «хімічними методами» з використанням рідких багатоконпонентних нітратних систем.

Сучасні технологічні схеми одержання РЗЕ-вмісних поліфункціональних матеріалів з використанням ряду різноманітних методик й комплексних технологій [7 – 13] передбачають знання взаємної поведінки структурних компонентів у широких температурних інтервалах і повних концентраційних співвідношеннях, використання вихідних речовин високої чистоти і застосування досконалих способів їх змішування. Це забезпечує одержання відтворюваних структурочутливих характеристик цільового продукту із заданими однорідністю, властивостями, стабільністю.

Мета та завдання дослідження. Метою цієї роботи є фундаментальні дослідження кооперативних кооперативних процесів, які протікають при одержанні оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів на

підготовчих стадіях з використанням нітратів елементів різної електронної структури, та знаходження можливих прийомів впливу на рідкофазні і твердофазні системи, оснований на термічній активації реагентів, з метою відтворення їх структурно-чутливих характеристик.

Як модельна ізотермічно (25, 50, 65 °C) із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів вивчена система $\text{Me}^{\text{I}}\text{NO}_3 - \text{Me}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$, ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{K}$; $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg}$; $\text{Ln} - \text{Nd}$) для вдосконалення технологічних регламентів розділення РЗЕ на підгрупи, концентрування, одержання, очищення індивідуальних лантанодів [14]; оцінки можливості керування процесами синтезу при багатостадійному одержанні продуктів ізо- й гетеровалентним заміщенням компонентів, термічного розкладання; обґрунтування механізмів фазоутворення.

Вибір складу об'єкта дослідження, температурні перерізи зумовлені рядом чинників. Серед елементів рідкісноземельного ряду вищу комплексоутворюючу здатність виявляють представники церієвої підгрупи; серед них найбільші зміни складу, структури, властивостей їх сполук – елементи його середини, Pr і Nd. Вибрані компоненти системи задають технічні характеристики цільового продукту чи є модифікаторами його властивостей. А наявність великої кількості для використання потенціальних електронних аналогів (представників природних рядів рідкісноземельних, лужних, лужно-земельних елементів) зумовлює значну варіативність і широту діапазону модифікування їх характеристик. Температурні перерізи обумовлені областями існування кристалогідратних форм вихідних компонентів.

Головну увагу дослідження спрямовано на поглиблене системне вивчення особливостей гідратації (сольватації), асоціації, комплексоутворення, утворення й трансформування гетерофаз у багатокомпонентних РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів, закономірності перебігу яких мало вивчені, з метою з'ясування і розуміння передумов, необхідних для виникнення нових фаз; механізму хімічної взаємодії, кінетики процесів формування новоутворень, виявлення факторів впливу і основних їх закономірностей; з'ясування складу, будови, властивостей й мікроморфології проміжних сполук для можливості їх виявлення, ідентифікації і практичного використання, тощо.

Методика експерименту. Дослідження проведено методом добавок за методикою, описаною в роботах [15, 16]. Рівновага фаз досягалася протягом 1 – 2 діб. Як вихідні солі використовували гідратовані й безводні нітрати вказаних елементів марки «ч. д. а.».

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз, «залишків» проводили на вміст іонів Ln^{3+} , Mg^{2+} , азоту. Вміст Ln^{3+} визначали трилометрично; Mg^{2+} – об'ємним методом; азоту – методом відгонки; іону K^+ – розрахунком по різниці, виходячи із загального вмісту нітратів, і частково по сухому залишку.

Одержані дані для окремих іонів перераховувалися на сольовий уміст, заносилися у таблицю 1 і згідно з принципом відповідності наносилися на горизонтальну і вертикальну проекції просторової ізотермічної діаграми розчинності системи (рис. 1). Графічне відображення складу твердих фаз, що утворюються у системі, проводили за Скрейнемакерсом [15].

Їх індивідуальність підтверджували хімічним, кристалооптичним, рентгенофазовим, рентгеноструктурним, ІЧ-спектроскопічним, термографічним аналізом, іншими методами.

Кристалооптичні визначення сполук виконували іммерсійним методом за допомогою мікроскопу МИН-8. Фазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu K_α – випромінювання, Ni – фільтр) за методом «порошка». Дифрактограми розшифровували за картотекою PDF JCPDS. Визначення симетрії, параметрів елементарних комірок і вимірювання інтенсивності дифракційних відбивань від монокристалів проводили на автоматичному рентгеновському монокристальному дифрактометрі CAD-4F «Enraf - Nonius» (Mo K_α – випромінювання, графітовий монохроматор; $\omega / 2\theta$ – метод). Усі розрахунки по визначенню й уточненню атомних структур виконувались з використанням комплексів кристалографічних програм *SHELX*, *XTL-SM*, *AREN*. ІЧ-спектри поглинання синтезованих сполук в області 400 – 4000 cm^{-1} реєстрували на спектрофотометрі UR-20, використовуючи стандартну методику суспендування у вазеліновому маслі.

Термогравіметричний аналіз проводили на дериватографі Q-1500 D при температурах від 293 до 1273 K у повітряному середовищі зі швидкістю нагрівання 10 град./хв. та розробленому пристрою для ДТА.

Результати досліджень та їх обговорення. Одержані експериментальні дані з вивчення системи $\text{KNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ узагальнені та зведені в таблицю 1. Складність перетворень в об'єкті дослідження наочно демонструють приведені горизонтальна і вертикальна проекції її просторової ізотермічної розчинності (рис. 1).

Для вказаної системи в ізотермічних умовах в областях співіснування фаз визначені положення ліній диваріантних рівноваг, склад евтонічних і перехідних точок; установлені кількості, склад, характер розчинності, температурні й концентраційні межі утворення

фаз, закономірності й особливості комплексоутворення, гетерогенних рівноваг.

Таблиця 1 – Дані з вивчення фазових рівноваг у системі $\text{KNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 50 °C

№ точки	Склад рідкої фази								Склад залишку, мас. %			Тверді фази*
	мас. %				У перерахунку на Σ сухих солей, мас. %			г/100 г сухих солей				
	KNO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	Σ сухих солей	KNO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	H_2O	KNO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	
1	–	43,64	1,96	45,60	–	95,70	4,30	119,29	–	33,50	30,05	Б + Е
2	2,57	40,76	1,94	45,27	5,68	90,04	4,28	120,90	0,00	32,04	37,52	Ті ж самі
3	5,64	38,24	2,93	46,81	12,04	81,32	6,27	113,63	0,17	31,69	36,82	« – »
4	9,87	39,49	3,07	52,43	18,83	75,32	5,85	90,73	0,26	32,21	34,99	« – »
5	15,02	40,47	–	55,49	27,06	72,94	–	80,21	46,04	32,70	–	А + Б
6	14,40	39,00	2,68	56,08	25,68	69,54	4,78	78,32	20,06	25,80	27,03	А + Б + Е
7	12,99	33,31	8,66	54,96	23,64	60,61	15,75	81,95	14,21	24,67	35,43	А + Е
8	12,51	28,67	17,10	58,37	21,44	49,27	29,29	71,32	9,74	25,83	37,77	Ті ж самі
9	11,91	21,03	24,64	57,58	20,69	36,53	42,77	73,67	9,15	26,07	38,33	« – »
10	14,65	16,47	31,66	62,78	23,34	26,24	50,42	59,29	7,42	27,02	38,91	« – »
11	27,26	–	51,62	78,88	34,55	–	65,45	26,77	50,19	–	44,03	А + Г
12	23,10	7,80	43,00	73,90	31,26	10,55	58,19	35,32	25,53	0,41	41,93	А + Г
13	17,41	15,54	40,88	73,83	23,58	21,05	55,37	35,45	9,58	23,40	42,36	А + Г + Е
14	16,20	10,98	41,55	68,73	23,57	15,98	60,45	45,50	4,75	24,20	43,69	Г + Е
15	21,34	–	54,91	76,25	27,98	–	72,02	31,14	32,95	–	60,97	Г + Д
16	18,67	5,26	50,35	74,28	25,13	7,08	67,79	34,63	31,45	0,59	61,96	Ті ж самі
17	19,00	7,28	50,00	76,28	24,91	9,54	65,55	31,10	19,11	11,86	52,52	Г + Д + Е
18	15,08	5,80	54,00	74,88	20,14	7,75	72,11	35,55	22,27	7,30	59,34	Д + Е
19	11,49	–	63,31	74,80	15,37	–	84,63	3,63	15,17	–	70,18	В + Д
20	10,75	4,69	58,39	73,83	14,56	6,35	79,09	35,45	9,51	9,69	59,469	В + Д + Е
21	6,20	4,29	62,02	72,51	8,55	5,92	85,53	37,91	0,47	15,76	54,37	В + Е
22	2,29	4,24	60,80	67,33	3,40	6,30	90,30	48,52	0,12	16,19	54,42	Ті ж самі
23	–	2,73	62,90	62,63	–	4,16	95,84	52,36	–	17,50	54,83	« – »

А – KNO_3 ; Б – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; В – $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Г – $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$; Д – $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$; Е – $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Побудовані ізотермічні горизонтальна і вертикальна проекції її багатовимірної діаграми розчинності. Нанесено лінії однакового вмісту води. Установлено відносні розміри полів кристалізації усіх фаз, що утворюються.

Потрійні системи, які входять до складу четвертої магній-вмісної системи, $\text{KNO}_3 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 50 °C вивчені нами й описані у попередніх публікаціях [14, 17].

Перша система характеризується утворенням інконгруентно розчинних сполук складу $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ і $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$; друга – конгруентно розчинного комплексного нітрату $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

У системі $\text{KNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ установлені межі кристалізації тільки вихідних солей.

Ізотерма розчинності системи при 25 °C має чотири поля кристалізації KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

З підвищенням температури характер взаємодії між структурними компонентами системи дуже ускладнюється.

І при 50 °C ізотерма розчинності системи, крім полів кристалізації вихідних солей, містить додатково ще два поля виділення у тверду фазу сполук $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ та $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Усі вказані комплексні нітрати синтезовані в моно-кристалічному виді (розміром 4 – 30 мм) та піддані всебічному вивченню.

Хімічний аналіз виділених сполук підтверджує співвідношення мас елементів у запропонованих вище формулах. З'ясовані оптимальні умови їх утворення і форми зростання, кристалооптичні характеристики (узагальнена табл. 2).

Проведено дослідження їх атомно-кристалічної будови, форми координаційних поліедрів, типу координації лігандів, ряду властивостей хімічним, рентгенофазовим (табл. 3), рентгеноструктурним (рис. 2 – рис. 6), ГДГ лазерного випромінювання, ІЧ-спектро-

скопічним (рис. 7), термографічним (табл. 4), іншими методами.

Нині встановлено, що у розчинах найпростіші іони зі структурою благородних газів ($\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$, $\text{Mg}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$) за рахунок енергії іон-дипольної взаємодії, утворюють стійку гідратку оболонку, яка залежно від заряду і радіуса іона містить 4 – 8 молекул розчин-

ника.

Для катіонів d-, f- елементів, які мають вільні орбіталі і можуть виступати як акцептори, забудова першої гідратної оболонки відбувається за донорно-акцепторним механізмом, оскільки кисень молекул води є донором вільної пари електронів.

Таблиця 2 – Деякі характеристики координаційних нітратів РЗЕ

Сполуки, представники Ln, що їх утворюють	Форма кристалів	Сингонія, просторова група	Кристалооптичні характеристики			Температура (°C) і характер плавлення
			Ng	Np	Оптичний знак	
$\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ Ln – La – Sm	анізотропні зерна	ромбіч., Fdd2	1,567	1,510	–	95, 111 інконгр.
$\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ln – La – Sm	ізотропні зерна	кубіч., P4 ₃ 32	1,510		–	347, конгр.
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{La}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	таблитчаста, стовпчики, ромбоедри	тригон., R3	–	–	–	113, конгр.
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	таблитчаста, стовпчики, ромбоедри	тригон., R3	–	–	–	111,5, конгр.
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	таблитчаста, стовпчики, ромбоедри	гексагон.	–	–	–	111,2, конгр.
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	таблитчаста, стовпчики, ромбоедри	гексагон.	1,532 (с)	1,516 (с)	” – ”	109, конгр.
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Sm}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	таблитчаста, стовпчики, ромбоедри	гексагон.	–	–	–	96, конгр.
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Gd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	таблитчаста, стовпчики, ромбоедри	гексагон.	–	–	–	77,5, конгр.

Таблиця 3 – Міжплощинні відстані (d, Å) і відносні інтенсивності (I/I_0 , %) рефлексів координаційних нітратів неодиму

$\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$				$\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$						$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
d, Å	I/I_0 , %	d, Å	I/I_0 , %	d, Å	I/I_0 , %	d, Å	I/I_0 , %	d, Å	I/I_0 , %	d, Å	I/I_0 , %	d, Å	I/I_0 , %
5,42	66	2,724	40	9,48	85	3,18	55	2,082	37	8,37	100	2,386	43
5,27	90	2,664	14	7,74	92	3,07	16	2,058	15	6,54	22	2,243	37
4,94	45	2,639	19	7,65	32	3,04	17	2,012	49	6,47	65	2,160	17
4,11	72	2,594	100	5,36	39	2,844	20	1,909	21	5,72	28	2,127	62
3,88	15	2,463	37	5,27	40	2,755	12	1,837	27	5,50	55	2,114	38
3,80	42	2,392	19	4,94	30	2,730	18	1,757	19	4,15	77	2,091	25
3,66	12	2,374	44	4,76	46	2,647	55	1,729	16	3,96	35	2,027	18
3,53	42	2,314	15	4,49	87	2,592	16	1,714	18	3,50	13	1,984	20
3,35	38	2,235	25	4,26	27	2,508	87	–	–	3,34	88	1,948	92
3,18	13	2,188	10	4,06	100	2,468	78	–	–	2,867	13	1,840	17
3,05	73	2,099	21	3,89	40	2,349	32	–	–	2,782	98	1,803	20
2,873	17	2,056	24	3,78	22	2,281	21	–	–	2,752	70	–	–
2,843	33	1,993	27	3,73	39	2,249	69	–	–	2,607	47	–	–
2,783	14	1,947	26	3,36	19	2,189	54	–	–	2,545	90	–	–
2,750	17	1,777	11	3,27	26	2,108	68	–	–	2,477	47	–	–

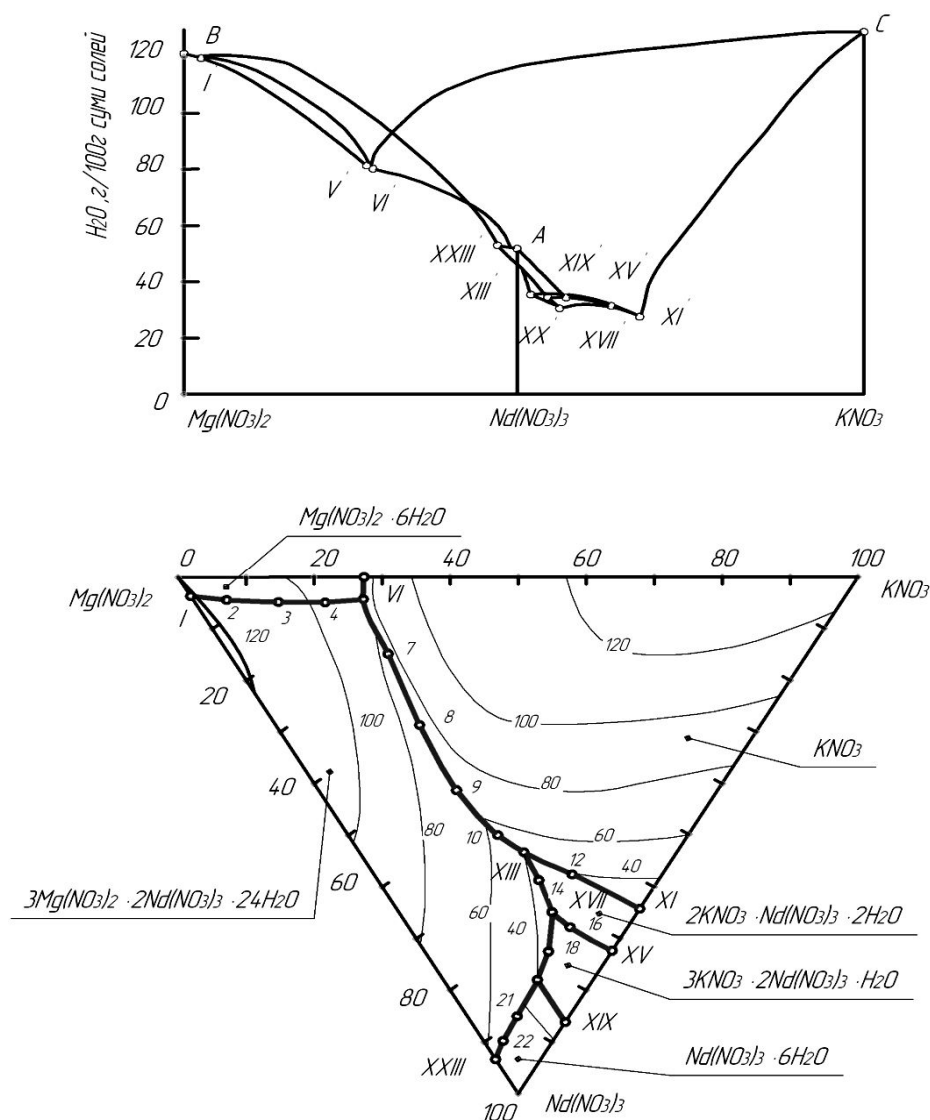


Рис. 1 – Горизонтальна і вертикальна проекції просторової діаграми розчинності системи $\text{KNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C

При цьому кількість приєднаних до катіона молекул розчинника залежить від його координаційного числа, від розміру і геометрії молекули розчинника.

Гідратовані іони можуть утворювати другу гідратну оболонку внаслідок електростатичної взаємодії між іоном і дипольними молекулами води.

У межах однієї підгрупи елементів значення їх ентальпії гідратації зменшуються із збільшенням іонних радіусів елементів.

Аніони гідратуються переважно завдяки іон-дипольній взаємодії між негативно зарядженими аніонами і позитивним полюсом диполя молекули розчинника. Ентальпія гідратації аніонів, як правило, менша ентальпії гідратації катіонів.

А ентальпія гідратації асоціату визначається сумою ентальпій гідратації катіона і аніона.

Тому утворення нітратних сполук рідкісноземельними елементами й елементами ІА, ІІА підгруп

необхідно розглядати не як приєднання NO_3^- -груп до іона Ln^{3+} , а як процес заміщення молекул води у внутрішній сфері акватованого комплексу Ln на нітрат-іони.

Хімічна взаємодія у системах нітратів лужних металів відбувається за рахунок послаблення поляризуючого впливу катіонів зовнішньої сфери, яке приводить до зміцнення зв'язку $\text{Ln}^{3+} - \text{NO}_3^-$ і дегідратації Ln^{3+} . Але це не один фактор, обумовлюючий його виникнення. Важливу роль у процесах асоціації, ймовірно, відіграє руйнування структури води іонами Me^+ .

Існуючий безперервний обмін між молекулами води «гідратного комплексу» і молекулами «вільної» води з ослабленими чи розірваними водневими зв'язками приводить до появи у гідратній оболонці катіона лантанної молекули води з більшою кінетичною енергією. Це послабить зв'язок $\text{Ln}^{3+} - \text{вода}$ і збільшить можливість появи нітрат-іонів у безпосередній

близькості біля іона РЗЕ, зростає ймовірність утворення зв'язку $\text{Ln}^{3+}-\text{NO}_3^-$.

Серед нітратів лужних металів ступінь розупорядкування структури води зростає в ряду $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. У тій же послідовності збільшується стійкість виникаючих комплексів.

Узагальнені і важливі для практичного використання дані про калієві, магнієві координаційні нітрата неодиму (інших лантаноїдів церієвої підгрупи) щодо природи їх хімічного зв'язку, складу, структури, типу координації ліганд, притаманних властивостей одержано нами у попередніх дослідженнях їх монокристалічних зразків дифракційними рентгенівськими методами та ІЧ-спектроскопії [14, 17 – 20], схематизовано і у найбільш наочній формі приведено на рисунку 2 – рисунку 5.

Результати дослідження одержаних подвійних нітратів методом ІЧ-спектроскопії дозволяють судити нітратів методом ІЧ-спектроскопії дозволяють судити

про координацію нітрат-іонів.

Ізольований іон NO_3^- , який відноситься до точкової групи симетрії D_{3h} , характеризується чотирма нормальними коливаннями $\nu_1(A_1')$, $\nu_2(A_2'')$, $\nu_3(E')$ і $\nu_4(E'')$, із яких в ІЧ-спектрі поглинання неактивне тільки перше [21].

При координації нітрат-іона симетрія його понижується, що приводить до розщеплення полос, відповідних виродженим валентному ν_3 і деформаційному ν_4 коливанням, та зняття заборони з повносиметричного валентного коливання ν_1 .

По величині розщеплення $\Delta\nu_3$ (в ІЧ-спектрах поглинання сполук: а – $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$, б – $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot\text{H}_2\text{O}$ на рисунку 7 позначені «*», $\Delta\nu_3 = 1520 - 1315 = 205 \text{ cm}^{-1}$) прийнято судити про ступінь ковалентності зв'язку центрального іона Nd^{3+} (Ln^{3+}) з атомами кисню нітрат-груп [21].

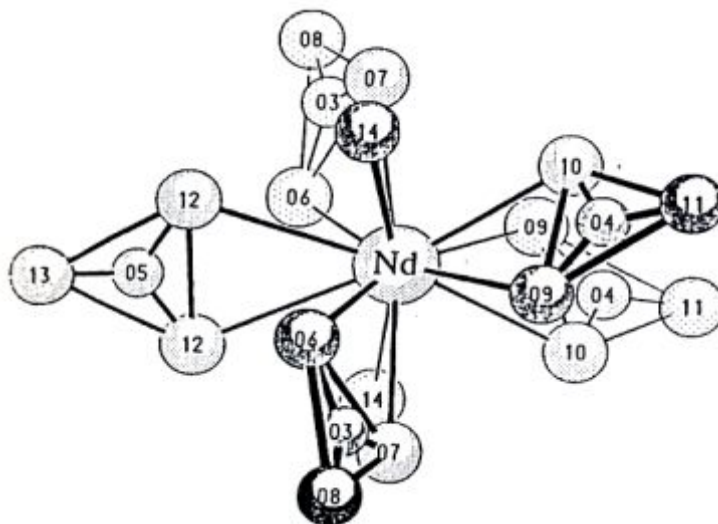


Рис. 2 – Координаційне оточення Nd у структурі $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$, (будова Ln-комплексу)

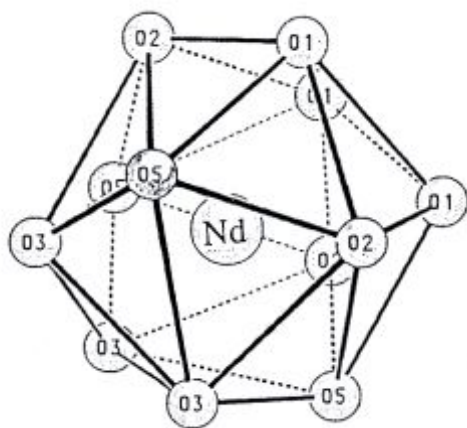


Рис. 3 – Координаційний поліедр Nd у структурі $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot\text{H}_2\text{O}$

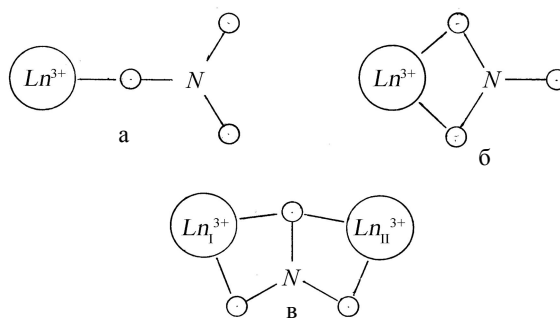


Рис. 4 – Три типи координації лантаноїдами нітрато-груп у структурах координаційних нітратів: а – моно дентатна, б – симетрична бідентатна, в – симетрична мостикова бідентатна.

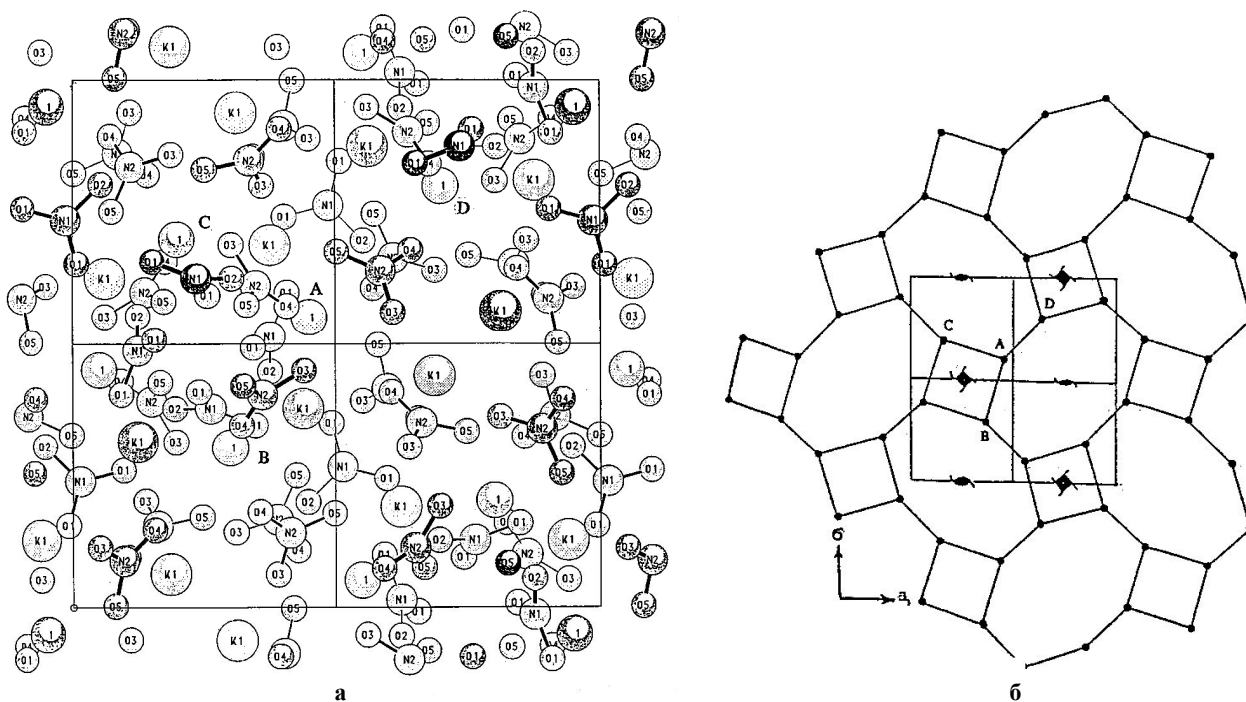
По величині розщеплення $\Delta\nu_3$ (в ІЧ-спектрах поглинання сполук: а – $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$, б – $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ на рисунку 7 позначені «*», $\Delta\nu_3 = 1520 - 1315 = 205 \text{ см}^{-1}$) прийнято судити про ступінь ковалентності зв'язку центрального іона Nd^{3+} (Ln^{3+}) з атомами кисню нітрат-груп [21].

Проведений аналіз свідчить, що у складі сполук містяться координовані нітрат-групи.

Специфіка плоских лігандів не дозволяє, виходячи тільки із аналізу фундаментальних частот, однозначно визначити тип їх координації.

Для розв'язку цього питання і було виконано рентгеноструктурне дослідження нових виявлених сполук [18] (рис. 2 – рис. 5).

У спектрах поглинання одержаних сполук спостерігаються полоси, що відповідають валентним, деформаційним, лібраційним коливанням молекул води, поява яких пов'язується з координацією молекул води. Таким чином, одержані дані дозволяють говорити про те, що в утворенні координаційної сфери Nd^{3+} (Ln^{3+}) у подвійних нітратах разом з групами NO_3^- приймають участь і молекули води.



Виявлено, що схильність неодиму до утворення складних сполук з елементами ПА підгрупи у розчинах нітратів набагато нижча, ніж з лужними металами. Більші заряди і відносна схильність до комплексотворення іонів Me^{2+} , високі значення енергії Гіббса гідратації цих катіонів і зміни ентропії води в процесі гідратації, а також перевага для них ефектів упорядкування структури води обумовлюють і інший тип будови їх подвійних сполук порівняно з комплексними нітратами Ln^{3+} , що містять іони одновалентних лужних металів. На це вказують структурні дослідження [22] $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6). Як і у водних розчинах, в таких сполуках магній оточений

шістьма молекулами води. У структурі тригональних сполук комплекси $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ і $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ зв'язані водневими зв'язками. Широкий температурний інтервал виділення у тверду фазу гідратованих таких сполук указує на велику стійкість аквакомплексу магнію. Це не випадково, Mg^{2+} за багатьма параметрами дуже відрізняється від інших елементів ПА групи. Він має невеликий іонний радіус і відповідно малий атомний об'єм й найбільш високу гідратаційну здатність.

А у досліджуваних водно-сольових системах нітратів кальцію, стронцію, барію в температурному діапазоні існування розчинів нових твердих фаз не утворюється [17], системи евтонічного типу.

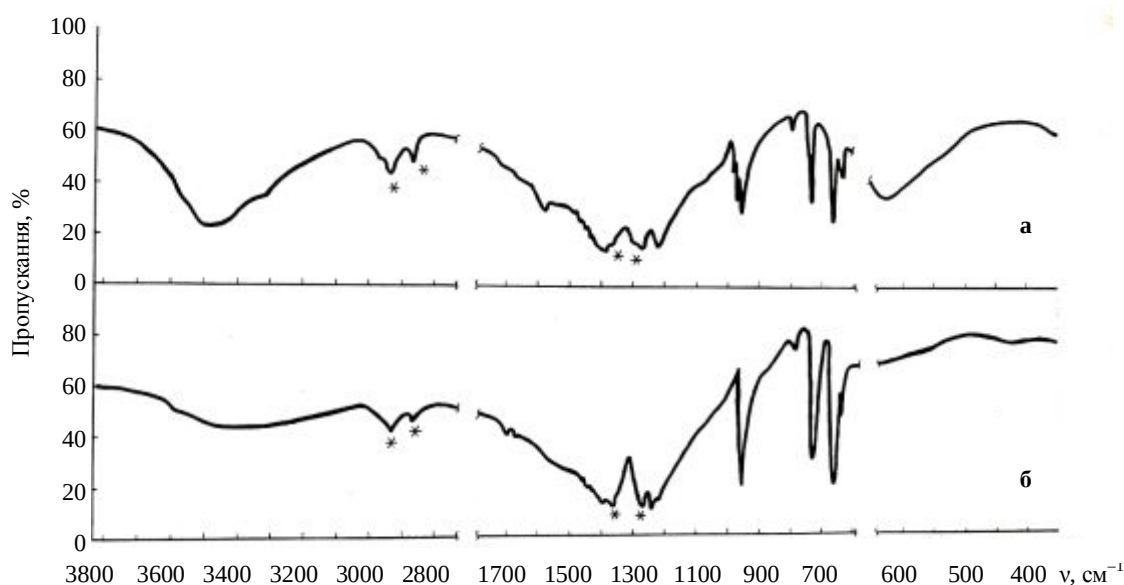


Рис. 7 – ІЧ-спектри поглинання сполук: а – $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$, б – $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таблиця 4 – Рентгенографічні дані продуктів розкладання калієвих координаційних нітратів неодиму (960 °С)

$\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$						$\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$					
d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %
6,88	40	2,744	98	2,006	8	1,757	7	3,32	20	1,787	1
3,46	100	2,666	5	1,956	7	1,724	8	3,22	2	1,772	1
3,35	5	2,574	6	1,937	6	1,708	20	3,00	70	1,713	45
3,31	23	2,546	12	1,914	13	1,684	5	2,905	100	1,659	4
3,10	6	2,472	5	1,899	10	1,658	6	2,225	37	1,614	21
3,00	97	2,329	30	1,884	6	1,609	15	2,063	1	1,599	13
2,902	60	2,300	50	1,868	14	1,596	10	1,996	1	1,498	16
2,864	6	2,259	27	1,844	10	1,542	5	1,916	20	1,451	8
2,781	50	2,224	28	1,795	12	–	–	1,858	1	1,366	6
2,769	95	2,179	35	1,771	12	–	–	–	–	–	–

Примітка: d, Å – міжплощинні відстані; I/I₀, % – відносні інтенсивності рефлексів.

Дослідження термічної стійкості новоутворених фаз $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ свідчить, що їх термограми мають дві ділянки стабілізації маси (крім вихідного стану), яким відповідає утворення безводних нітратів і продуктів термоперетворення вище 900 °С. Обезводнення зразків ступінчасте, першо-

го – з частковим плавленням у кристалізаційній воді. Характер дегідратації першої фази допускає присутність води у внутрішній сфері комплексної сполуки, що узгоджується з результатами рентгеноструктурного дослідження і методами ІЧ-спектроскопії. Подальше її нагрівання (219 °С) приводить до поліморфного

перетворення. Плавлення зразків відбувається відповідно при 314 °С і 347 °С. Послідовне підвищення температури кликає інтенсивне розкладання розплавів з виділенням оксидів азоту і безперервну зміну складу досліджуваних зразків. Склад продуктів термолізу 960 °С (табл. 4) залежить від складу вихідних координаційних нітратів і ступеня летючості оксиду калію. У продуктах розкладання $K_2[Nd(NO_3)_5(H_2O)_2]$ по кривій ТГ зафіксована втрата маси, що відповідає утворенню диоксонеодимату калію. Рентгенограма продукту містить як лінії $KNdO_2$, так і лінії невеликої кількості А-форми оксиду неодиму.

У продуктах розкладання $K_3[Nd_2(NO_3)_9] \cdot H_2O$ знайдено тільки А-форму Nd_2O_3 .

У вивчених водно-сольових системах нітратних прекурсорів механізм комплексоутворення можна пояснити з позицій конкуруючих заміщень молекул води у найближчому оточенні Ln^{3+} на NO_3^- -групи. Ступінь повноти заміщення залежить від природи Ln^{3+} , впливу на ці процеси розупорядковуючої дії на структуру розчинів наявних одно-, двозарядних катіонів лужних, лужноземельних металів, характеру теплового руху структурних компонентів, властивостей електронно-донорних атомів кисню і просторової будови NO_3^- -лігандів, концентрації аніонів, кількості розчинника. Виявлено значний вплив на ці процеси теплового фактора та їх стадійність. Наявність певних значень температури початку виділення у тверду фазу комплексних сполук вказує на існування енергетичного бар'єру та необхідність надання системі деякої додаткової енергії для можливості здійснення таких перетворень.

У роботі [14] встановлені відмінності у комплексоутворюючій здатності елементів церієвої та ітрієвої підгруп, Y, а також серед РЗЕ всередині першої підгрупи.

При утворенні нітратних комплексів значною мірою виконуються вимоги симетрії, і планарний малий розмірами ліганд NO_3^- є «зручним» для утворення високосиметричного оточення іонів Ln^{3+} .

Основу структури сполук складають рідкісноземельні координаційні поліедри, що так чи інакше зв'язані у просторі [18]. Вода відіграє важливу роль, координаційно насичуючи іони-комплексоутворювачі і забезпечуючи додаткові контакти між комплексами у структурі за рахунок водневих зв'язків.

Для іонів Ln^{3+} -комплексоутворювачів установлені схильність утворювати обмежену кількість видів координаційних поліедрів, три типи координації NO_3^- -лігандів. Координаційні числа Nd^{3+} (Ln^{3+} церієвої підгрупи) у калієвих сполуках 12.

Виявлено вплив природи Me^+ , Mg^{2+} на форму координаційних поліедрів, спосіб упаковки комплексів у просторову будову, властивості сполук.

Виходячи із симетричних уявлень про будову калієвих координаційних сполук, можна прогнозувати властивості, які вони можуть виявляти, і пропонувати фізичні експрес-методи для їх виявлення та ідентифікації у ході перероблення (табл. 5).

Магнієві комплексні нітрати Ln являються центросиметричними і виявляють лише подвійне променезаломлення.

У публікації наводяться відомості про особливості внутрішньої організації новоутворень – координаційних нітратів РЗЕ для можливості поєднання і спрямування сучасних наукових, технологічних, технічних зусиль на розв'язання нагальних завдань по формуванню досконалих багатокомпонентних оксидних поліфункціональних матеріалів зі змішаною електронною та кисневою провідністю, швидким іонним транспортом для систем взаємного перетворення різних форм енергії, кисень-провідних матеріалів при конверсії природного газу, паливних елементів, багатьох каталітичних і магнітних систем, кисневих мембран, високотемпературних електродів, нагрівальних елементів, у газових сенсорах та інших.

На перспективність використання такого виду прекурсорів указують існування достатньо представницького сегменту (цілого класу) координаційних РЗЕ-вмісних нітратних сполук лужних металів [14] і магнію, виявлення серед них ізотипних за складом і структурою груп сполук відповідних представників ряду лантанодів, ряду лужних металів, прояв комплексу цінних у технологічному відношенні притаманних їм властивостей:

- а) висока розчинність і сумісність з більшістю компонентів;
- б) достатньо широкий температурний діапазон існування комплексних нітратів;
- в) конгруентний характер перетворень більшості сполук Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Mg^{2+} як у розчинах так і в розплавленому стані;
- г) виявлення високої активності їх реагуючими частинками (у малозакристалізованому стані), одержаних термолізом розчинника [12], до того ж нанорозмірів та однорідними за величиною й морфологією;
- д) існування широкого спектру способів, методів, технічних засобів для активації таких процесів.

Слід звернути увагу і на те, що нині більшого поширення набувають комбіновані способи перетворення зі спеціальними вимогами і швидкопротікаючі синтези з комбінованими способами активації систем і масовим виробництвом.

Таблиця 5 – Виникнення п'єзо-, піро- та сегнетоелектрики, подвійного заломлення, обертання площини поляризації і наявність особливої полярної (біполярної) осі в ацентричних кристалах калієвих координаційних нітратів РЗЕ залежно від їх видів симетрії

Сполуки	Сингонія	Точкова група	Просторова група	Властивості	Температурний інтервал утворення, °C	Характер розчинності
$\text{Me}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]$ $\text{Me} - \text{K, Rb, NH}_4^+$ $\text{Ln} - \text{La} - \text{Sm}$	кубіч.	432	$P4_332$	$\updownarrow$ $\curvearrowright$	50 – 100	конгр.
$\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Ln} - \text{La} - \text{Sm}$	ромбіч.	mm2	Fdd2	$\updownarrow$ $\begin{matrix} \oplus \\ \ominus \\ \oplus \\ \ominus \end{matrix}$	50	інконгр.
$\text{K}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Ln} - \text{Y, Gd} - \text{Lu}$	ромбіч.	mm2	$P2_1cn$	$\updownarrow$ $\begin{matrix} \oplus \\ \ominus \\ \oplus \\ \ominus \end{matrix}$	50 – 100	конгр.

Проведені багатопланові дослідження з використанням комплексу вказаних методів дозволили визначити тенденції сумісної поведінки структурних компонентів у системі нітратних прекурсорів РЗЕ й елементів ІА, ІІА груп періодичної системи, гетерогенні рівноваги, особливості фазоутворення, фактори впливу та їх визначальність, низку фізико-хімічних властивостей виявлених нових проміжних фаз.

Систематизовані відомості про їх атомно-кристалічну будову мають як наукову, так і прикладну цінність. Вони дозволяють з'ясувати механізми, кінетику перетворень структурних компонентів в аналогічних технологічних об'єктах, дають можливість перенести одержану систему знань у площину регламенту керованого синтезу новітніх схем одержання оксидних РЗЕ-вмісних багатofункціональних матеріалів зі структурою граната, перовскіта, їх модифікацій та інших типів з використанням методів «м'якої хімії».

Висновки.

1. Комплексним вивченням багатокомпонентної водно-сольової системи $\text{KNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ підтверджено, що неодим відноситься до найактивніших комплексоутворювачів із природного ряду лантанодів, а його комплексоутворююча здатність у водних розчинах нітратів знаходиться у великій залежності як від природи самого центрального атома Ln, так і природи катіонів лужних, лужноземельних металів, температурного, концентраційного факторів. Простежуються відмінності у характері взаємодії складових системи; у стабільності, особливостях і закономірностях перебігу перетворень; у властивостях утворюваних сполук.

2. Вивчено природу хімічного зв'язку, механізми утворення координаційних нітратів неодиму (лантанодів церієвої підгрупи) з калієм, магнієм, особливості їх атомно-кристалічної будови, низки притаманних їм властивостей, що можуть бути використані для їх виявлення й ідентифікації.

3. Одержані нові дані становлять основу для:

– обґрунтування перебігу підготовчих процесів і використання координаційних нітратів Ln^{3+} як прекурсорів у низькотемпературних синтезах РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів різного призначення з відтворювальними властивостями;

– з'ясування природи іонно-обмінних перетворень у нітратних РЗЕ-вмісних багатокомпонентних системах у різних агрегатних станах у ході їх термооброблення; умов утворення й існування, властивостей проміжних фаз; факторів впливу; можливих способів керування;

– пошуку способів збільшення активності Ln-форм.

Список літератури

1. Ramesha K., Smolyaninova V. N., Gopalakrishnan J., Greene R. L. *Novel Ferromagnetic Manganites Exhibiting Negative Giant Magnetoresistance*. Chem. Mater, 1998, Vol. 10, pp. 1436 – 1439.
2. Дрючко О. Г. Фізико-хімічні аспекти використання РЗЕ-вмісних нітратних систем при синтезі конструкційної і функціональної кераміки / [О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна та ін.] // Зб. наукових праць ВАТ «УкрНДІВ ім. А. С. Бережного». – 2010. – № 110. – С. 58 – 63.
3. Boix T., Sapiña F., El-Fadli Z., Martinez E., Beltrán A. *Electronic Properties of Mixed Valence Manganates: the Role of the Cationic Vacancies*. Chem. Mater, 1998, Vol. 10, pp. 1569 – 1575.

4. Ng-Lee Y., Sapiña F., Martinez-Tamayo E., Folgado J.-V., Ibañez R., Beltrán D., Lloret F., Segura A. *Low-temperature synthesis, structure and magnetoresistance of submicrometric $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ perovskites*. J. Mater. Chem, 1997, Vol. 7 (9), pp. 1905 – 1909.
5. Kim J. H., Yoon C. S. *Domain switching characteristics and fabrication of periodically poled potassium niobate for second-harmonic generation*. Appl. Phys. Lett., 2002, Vol. 81, pp. 3332.
6. Zhang Q., Schmidt N., Lan J., Kimb W., Cao G. A facile method for the synthesis of the $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ solid state electrolyte. Chem. Com., 2014, Vol. 50, pp. 5593 – 5596.
7. Chu W-F., Thangadural V., Weppner W. *Ionics – a key technology for our energy and environmental needs on the rise*. Ionics, 2006, No. 12, pp. 1 – 6.
8. Ramzy A., Thangadural V. *Tailor-Made Development of Fast Li Ion Conducting Garnet-Like. Solid Electrolytes*. A. Chem. Soc., 2010, Vol. 2, No. 2, pp. 385 – 390.
9. Jena H., Govindan K. V. Kuttu *Studies on the ionic transport and structural investigations of $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite synthesized by wet chemical methods and the effect of Ce, Zr substitution at Ti site*. J. Mater. Sci., 2005, Vol. 40, pp. 4737 – 4748.
10. Зверева И. А. Механизм образования перовскитоподобного слоистого оксида $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ / [И. А. Зверева, А. М. Санкович, А. Б. Миссюль и др.] // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36. – № 2. – С. 261 – 269.
11. Родионов И. А. Исследование фотокаталитической активности слоистых оксидов ALnTiO_4 (A = Na, Li, H) / И. А. Родионов, О. И. Силуков, И. А. Зверева // Журнал общей химии. – 2012. – № 4. – С. 548 – 551.
12. Кудренко Е. О. Структура прекурсоров сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термолитиза растворителя / Е. О. Кудренко, И. М. Шмытько, Г. К. Струкова // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 5. – С. 924 – 930.
13. Ok K.-M., Kim K.-L., Kim T. W., Kim D. H., Hee-Dae Park, Y.-M. Sung, Park H.-Ch., Yoon S.-Y. *Preparation and characterization of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte using glycine-nitrate process*. Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, 2013, Vol. 23, No. 1, pp. 37 – 43.
14. Storozhenko D. O., Dryuchko O. G., Bunyakina N. V., Ivanytska I. O. *Phase Formation in REE-Containing Water-Salt Systems at the Preparatory Stages of the Multicomponent Oxide Functional Materials Formation*. Innovations in Corrosion and Materials Science, 2015, Vol. 5, Iss. 2, pp. 80 – 84.
15. Аносов В. Я. Основы физико-химического анализа / В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Ю. Я. Филалов. – М.: Наука, 1976. – 503 с.
16. Горощенко Я. Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем / Я. Г. Горощенко. – К.: Наукова думка, 1978. – 490 с.
17. Дрючко О. Г. Особливості перетворень у РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів у підготовчих процесах формування перовскитоподібних оксидних матеріалів / [О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна та ін.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2016. – № 22 (1194). – С. 63 – 71.
18. Вигдорчик А. Г. Низкотемпературное рентгеноструктурное исследование калий-неодимовых нитратов $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]$ и $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ / [А. Г. Вигдорчик, Ю. А. Малиновский, А. Г. Дрючко и др.] // Кристаллография. – 1992. – Т. 37. – Вып. 4. – С. 882 – 888.
19. Дрючко О. Г. Хімічна взаємодія і фазоутворення у нітратних водно-солевих системах рідкоземельних елементів і літію / [О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна та ін.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2015. – № 52 (1094). – С. 29 – 35.
20. Стороженко Д. О. Хімічна взаємодія й фазоутворення у сульфатах, нітратних, хлоридних водно-солевих системах неодиму і лужних металів / [Д. О. Стороженко, О. Г. Дрючко, Н. В. Бунякіна та ін.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030). – С. 121 – 126.
21. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1966. – С. 129 – 135.
22. Anderson M. R., Jenkin G. T., White J. W. *A neutron diffraction study of lanthanum magnesium nitrate*. Acta crystallogr, 1977, Vol. 33, No 12, pp. 3933 – 3936.

References (transliterated)

1. Ramesha K., Smolyaninova V. N., Gopalakrishnan J., Greene R. L. *Novel Ferromagnetic Manganites Exhibiting Negative Giant Magnetoresistance*. Chem. Mater, 1998, Vol. 10, pp. 1436 – 1439.
2. Dryuchko A. G., Storozhenko D. O., Bunyakina N. V., Ivanitskaia I. O. *Fizyko-khimichni aspekty vykorystannya RZEvmsisnykh nitratnykh system pry syntezi konstruktivnoy i funkcional'noy keramiky* [Physical and chemical aspects of REE-containing nitratnih systems in the synthesis of structural and functional ceramics]. Zb. naukovykh prats VAT "UkrNDIV imeni A. S. Berezhnoho" [Bulliten of the scientific works of JSC "UkrNDIV named A. S. Berezhnoy"]. Kharkov, "Karavella" Publ., 2010, No. 110, pp. 58 – 63.
3. Boix T., Sapiña F., El-Fadli Z., Martinez E., Beltrán A. *Electronic Properties of Mixed Valence Manganates: the Role of the Cationic Vacancies*. Chem. Mater, 1998, Vol. 10, pp. 1569 – 1575.
4. Ng-Lee Y., Sapiña F., Martinez-Tamayo E., Folgado J.-V., Ibañez R., Beltrán D., Lloret F., Segura A. *Low-temperature synthesis, structure and magnetoresistance of submicrometric $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ perovskites*. J. Mater. Chem, 1997, Vol. 7 (9), pp. 1905 – 1909.
5. Kim J. H., Yoon C. S. *Domain switching characteristics and fabrication of periodically poled potassium niobate for second-harmonic generation*. Appl. Phys. Lett., 2002, Vol. 81, pp. 3332.
6. Zhang Q., Schmidt N., Lan J., Kimb W., Cao G. A facile method for the synthesis of the $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ solid state electrolyte. Chem. Com., 2014, Vol. 50, pp. 5593 – 5596.
7. Chu W-F., Thangadural V., Weppner W. *Ionics – a key technology for our energy and environmental needs on the rise*. Ionics, 2006, No. 12, pp. 1 – 6.
8. Ramzy A., Thangadural V. *Tailor-Made Development of Fast Li Ion Conducting Garnet-Like. Solid Electrolytes*. A. Chem. Soc., 2010, Vol. 2, No. 2, pp. 385 – 390.
9. Jena H., Govindan K. V. Kuttu *Studies on the ionic transport and structural investigations of $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite synthesized by wet chemical methods and the effect of Ce, Zr substitution at Ti site*. J. Mater. Sci., 2005, Vol. 40, pp. 4737 – 4748.
10. Zvereva I. A., Sankovich A. M., Missyul A. B., Ugolkov V. L. *Mechanism of formation of perovskitopodobny layered $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ oxide* [The mechanism of formation of the layered perovskite oxide $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$]. Physics and chemistry of glass. 2010, Vol. 36, No. 2, pp. 261 – 269.
11. Rodionov I. A., Silyukov O. I., Zvereva I. A. *Research of photocatalytic activity of layered ALnTiO_4 oxides (A = Na, Li, H)* [Study of photocatalytic activity of the layered oxides ALnTiO_4 (A = Na, Li, H)]. Journal of General chemistry, 2012, No. 4, pp. 548 – 551.
12. Kudrenko E. O., Shmyt'ko Y. M., Strukova H. K. *Structure of pre-cursors of complex oxides of rare-earth elements prepared by solvent*. Physics of the Solid State, 2008, Vol. 50, No. 5, pp. 966 – 971.

13. Ok K.-M., Kim K.-L., Kim T. W., Kim D. H., Hee-Dae Park, Y.-M. Sung, Park H.-Ch., Yoon S.-Y. *Preparation and characterization of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte using glycine-nitrate process*. Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, 2013, Vol. 23, No. 1, pp. 37 – 43.
14. Storozhenko D. O., Dryuchko O. G., Bunyakina N. V., Ivanitska I. O. *Phase Formation in REE-Containing Water-Salt Systems at the Preparatory Stages of the Multicomponent Oxide Functional Materials Formation*. Innovations in Corrosion and Materials Science, 2015, Vol. 5, Iss. 2, pp. 80 – 84.
15. Anosov V. Ya., Ozerova M. Y., Fyalkov Yu. Ya. *Osnovy fizyko-khymicheskoho analiza [Basis of the physical chemistry analysis]*. Moscow, Nauka Publ., 1976. – 503 p.
16. Horoshchenko Ya. H. *Fyzyko-khymicheskyy analiz homohennykh y heterohennykh system [Physical chemistry analysis of the homogeneous and heterogeneous systems]*. Kiev, Naukova dumka Publ., 1978. – 490 p.
17. Driuchko O. G., Storozhenko D. O., Buniakina N. V., Korobko B. O., Ivanitskaia I. O., Pashchenko A. M. *Osoblyvosti peretvoren' v RZE-vmisnykh systemakh nitratnykh prekursoriv u pidhotovchykh protsesakh formuvannya perovskitopodobnykh oksydneykh materialiv [Peculiarities of transformation REE-containing systems of nitrate precursors in the preparatory process of formation perovskite-like of oxide materials]*. Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of national technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2016, No. 22 (1194), pp. 63 – 71.
18. Vigdorchik A. G. Malinovsky Yu. A., Dryuchko A. G. Verin I. A. *Low-temperature x-ray diffraction study of potassium-neodymium nitrate $\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]$ and $\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$* . Soviet physics. Crystallography. 1992, Vol. 37, No. 4, pp. 466 – 469.
19. Driuchko O. G., Storozhenko D. O., Buniakina N. V., Ivanitskaia I. O. *Khimichna vzayemodiya i fazoutvorenniya u nitratnykh vodno-sol'ovykh systemakh ridkozemel'nykh elementiv i litiyu [Chemical interaction and Fazotron nitrate in water-salt systems of rare earth elements and lithium]*. Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of national technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2015, No. 52 (1094), pp. 29 – 35.
20. Storozhenko D. O., Driuchko O. G., Buniakina N. V., Ivanitskaia I. O. *Khimichna vzayemodiya y fazoutvorenniya u sul'fatakh, nitratnykh, khloridnykh vodno-sol'ovykh systemakh neodymu i luzhnykh metaliv [Chemical interaction and Fazotron in sulfate, nitrate, chloride water-salt systems of neodymium and alkaline metals]*. Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of national technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2013, No. 57 (1030), pp. 121 – 126.
21. Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York-London: John Wiley & Sons Inc., 1963. 324 p.
22. Anderson M. R., Jenkin G. T., White J. W. *A neutron diffraction study of lanthanum magnesium nitrate*. Acta crystallogr, 1977, Vol. 33, No. 12, pp. 3933 – 3936.

Надійшла (received) 17.07.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Хімічні перетворення і властивості проміжних фаз у багатокомпонентних РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів у ході оброблення з тепловою активацією / О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна, І. О. Іваницька // Вісник НТУ «ХПІ». – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – 2017. – № 48 (1269). – С. 34 – 46. – Бібліогр.: 22 назв. – ISSN 2079-0821.

Химические превращения и свойства промежуточных фаз в многокомпонентных РЗЭ-содержащих системах нитратных прекурсоров в ходе обработки с тепловой активацией / А. Г. Дрючко, Д. А. Стороженко, Н. В. Буныкина, И. А. Иваницкая // Вісник НТУ «ХПІ». – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – 2017. – № 48 (1269). – С. 34 – 46. – Бібліогр.: 22 назв. – ISSN 2079-0821.

Chemical transformations and properties of intermediate phases in multi-component REE-containing systems of nitrate precursors during processing with heat activation / O. G. Driuchko, D. O. Storozhenko, N. V. Buniakina, I. O. Ivanitskaia // Visnyk NTU "KhPI". – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – 2017. – № 48 (1269). – P. 34 – 46. – Bibliogr.: 22 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Дрючко Олександр Григорович – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Дрючко Олександр Григорьевич – кандидат химических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, доцент кафедры химии, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Dryuchko Alexander Grigorevich – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Associate Professor of the Department of Chemistry, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Стороженко Дмитро Олексійович – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, завідувач кафедри хімії, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Стороженко Дмитрий Алексеевич – кандидат химических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, заведующий кафедрой химии, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Storozhenko Dmitry Alekseevich – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Head of the Department of Chemistry, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Бунякіна Наталія Володимирівна – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Бунякина Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, доцент кафедры химии, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Bunyakina Natalia Vladimirovna – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Associate Professor of the Department of Chemistry, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Іваницька Ірина Олександрівна – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, декан гуманітарного факультету, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Иваницкая Ирина Александровна – кандидат химических наук, доцент, Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка, декан гуманитарного факультета, тел. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

Ivanitckaia Iryna Oleksandrivna – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Dean of the Faculty of Humanities, tel. (095) 773-02-95; e-mail: dog.chemistry@gmail.com

УДК 661.842:666.3

С. П. КРИВІЛЬОВА

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ГІДРОКСИЛАПАТИТУ І ZrO_2 , ПРИЗНАЧЕНІ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В НАПРУЖЕНИХ ЧАСТИНАХ СКЕЛЕТУ

У статті розглянута можливість отримання композиційних матеріалів біомедичного призначення на основі гідроксилапатиту, які для підвищення тріщиностійкості і міцності армовані нанокристалічними частками ZrO_2 , частково стабілізованого 3 мол. % Y_2O_3 або MgO . Визначені оптимальні співвідношення вихідних компонентів і режими термообробки композиційних матеріалів, які мають в 2 – 3 рази більш високий рівень тріщиностійкості у порівнянні з тріщиностійкістю неармованих матричних матеріалів. Визначено, що композиційні матеріали, які можуть бути отримані термообробкою (при 1150 – 1300 °C) сумішей попередньо синтезованого нанодисперсного $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ і нанокристалічного ZrO_2 тетрагональної модифікації, характеризуються біологічною сумісністю з кістковою тканиною (за рахунок вмісту $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) і інертністю по відношенню до рідинних середовищ організму (за рахунок вмісту ZrO_2).

Ключові слова: композиційний матеріал, гідроксилапатит, діоксид цирконію, тетрагональна модифікація, рентгенофазовий аналіз, електронна мікроскопія, біосумісність.

В статье рассмотрена возможность получения композиционных материалов биомедицинского назначения на основе гидроксилапатита, которые для повышения трещиностойкости и прочности армированы нанокристаллическими частицами ZrO_2 , частично стабилизированного 3 мол. % Y_2O_3 или MgO . Определены оптимальные соотношения исходных компонентов и режимы термообработки композиционных материалов, которые имеют в 2 – 3 раза более высокий уровень трещиностойкости по сравнению с трещиностойкостью неармированных матричных материалов. Определено, что композиционные материалы, которые могут быть получены термообработкой (при 1150 – 1300 °C) смесей предварительно синтезированного нанодисперсного $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и нанокристаллического ZrO_2 тетрагональной модификации, характеризуются биологической совместимостью с костной тканью (за счет содержания $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) и инертностью по отношению к жидкостным средам организма (за счет содержания ZrO_2).

Ключевые слова: композиционный материал, гидроксилапатит, диоксид циркония, тетрагональная модификация, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, биологическая совместимость.

© С. П. Кривільова, 2017

The principles of obtaining calcium phosphate composite materials based on hydroxyapatite biomedical purpose are considered in the article. These composites are reinforced with finely dispersed ZrO_2 whiskers, partially stabilized with 3 mol. % Y_2O_3 , to improve strength and fracture toughness. The ZrO_2 nanoparticles have an average size of 40 – 90 nm. The compositions and foundations of the technology for the production of new 9 composite materials have been developed that have a 2 to 3 times higher strength level than the strength and crack resistance of unreinforced matrix materials. The optimum proportions of components in the composite material and the heat treatment regimes of the mixtures of the original components were determined. In particular, a calcium phosphate-based composite material can be obtained by heat treatment (at a temperature between 1150 °C and 1350 °C) of mixtures of a pre-synthesized nanodispersed powder of hydroxylapatite and partially stabilized zirconia nanopowder of tetragonal modification. The developed composite materials are characterized by biological compatibility from bone tissue (due to the content of hydroxyapatite) and inertness in relation to aggressive liquid media (due to the content of oxide ceramics).

Keywords: hydroxyapatite-zirconia composite materials, dioxide of zirconium, tetragonal modification, X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, biological compatibility.

Вступ. Гідроксилапатит, який за своїм складом найбільше відповідає складу природної кістки, як і більшість керамічних матеріалів, має низький рівень тріщиностійкості і міцності на вигін. Це істотно обмежує його використання у навантажених частинах скелету [1, 2]: усі існуючі на ринку гідроксилапатитові імпланти, навіть щільні, що використовувались у якості штучних замінників втрачених коренів зубів, нажалі, руйнуються (тріскаються при накусюванні) за період від року до трьох [3].

Для підвищення міцності керамічних матеріалів на основі гідроксилапатиту широко використовують металеві волокна [4] і широкий спектр таких сполук, як оксид алюмінію, діоксид титану, карбід кремнію діоксид цирконію [5 – 10], які є біологічно інертними і додають біокерамічним матеріалам міцності. Більшість таких композитів отримують ізостатичним гарячим пресуванням, дорогим і досить низькопродуктивним. Використання дискретних металевих волокон з нержавіючої сталі і сплаву хастеллой для армування гідроксилапатитової кераміки (в кількості до 20 об. %) хоча і дозволяє в рази підвищити її тріщиностійкість і міцність, через корозію кераміко-металічних імплантатів і негативні реакції з боку тканин суттєво обмежено. Дискретно армовану кераміку у більшості випадків отримують хімічними способами, які створюють величезні обсяги відходів, є неекологічними, при цьому занадто трудомісткими і дорогими, або призводять до отримання керамічних матеріалів з незадовільними властивостями. Крім того, автори багаточисельних публікацій і патентів що до складів і методів отримання дискретно армованої кераміки вважають за краще не уточнювати технічні та технологічні тонкощі її отримання (бо це «ноу-хау»), зводячи публікації в кращому випадку до поверхневого опису, а в гіршому – до банальної реклами своєї продукції.

У зв'язку з цим досить перспективним здається отримання композиційних матеріалів на основі гідроксилапатитової матриці, армованої дисперсними частками неорганічних сполук, зокрема нанокристалічним діоксидом цирконію.

Постановка проблеми. Додавання діоксиду цирконію, що має високу термодинамічну і хімічну стійкість, дає можливість зміцненій кераміці забезпечувати високі механічні властивості матеріалу: міцність на вигин, тріщиностійкість, стискування при знакозмінних навантаженнях.

Діоксид цирконію ZrO_2 уперше був отриманий з циркону $ZrSiO_4$ – мінералу, що є природним силікатом цирконію і містить домішки заліза, міді, гафнію, цинку, урану і торію. У природі діоксид цирконію зустрічається у вигляді мінералу бадделеїту [11]. Кристали безбарвні, моноклінної сингонії, щільність 5,8 г/см³, або безбарвні тетрагональної сингонії, щільність 6,1 г/см³. Діамагнітний, має низьку питому теплопровідність. Чистий діоксид цирконію тугоплавкий, стійкий при підвищеній температурі і до дії різних хімічних реагентів. У початковому стані природний мінерал бадделеїт не може бути використаний в медицині із-за домішок різних металів, що містяться у ньому, а також із-за домішок таких радіонуклідів, як уран і торій, які роблять його радіоактивним. Але після очищення він може бути використаний в якості біокерамічного матеріалу для імплантатів.

Розвідані світові запаси цирконію в перерахунку на ZrO_2 складають 38 млн. тонн. Основний об'єм його запасів доводиться на США, Австралію, ЮАР, Індію і Бразилію. Більше 95 % запасів цирконію за кордоном знаходяться в сучасних і древніх прибережно-морських розсипах циркон-рутил-ільменітових порід. Мінерально-сировинна база цирконію України структурно і якісно відрізняється від зарубіжної. Більше 50 % його балансових запасів пов'язані з лужними гранітами і древніми циркон-рутил-ільменітовими розсипами [12].

Зустрічається він в усіх типах порід, але найбільш характерний для гранітів і сієнітів. Існують 3 модифікації діоксиду цирконію; перехід моноклінної в тетрагональну модифікацію (при 2370 °C) супроводжується зменшенням об'єму на 5 %, а зворотній (при охолодженні від 1070 °C до 100 °C) перехід з тетрагональної модифікації ZrO_2 в моноклінну супроводжується збільшенням об'єму на 3 – 4 %.

Найцікавіші фізичні властивості мають керамічні матеріали, які у своєму складі мають ZrO_2 , який знаходиться у багатофазному стані. Використання MgO , Y_2O_3 , CaO , SeO_2 у якості стабілізаторів дозволяє отримати багатофазні керамічні матеріали, стійкі при кімнатній температурі, в яких одночасно присутні або всі три (кубічна, моноклінна, і тетрагональна) модифікації ZrO_2 у різному співвідношенні, або дві з них, кожна з яких (в залежності від потреб) може бути або головною, або другорядною.

Кераміка, що має в своєму складі діоксид цирконію, відрізняється унікальною здатністю підвищувати свою механічну міцність під впливом навантажень. Це відбувається за рахунок механізму трансформаційного зміцнення, при якому поширення тріщини пригнічується і кераміка таким чином зміцнюється. Стискаюча напруга жорсткої матриці на тетрагональні частки діоксиду цирконію протистоїть трансформації їх в менш міцну моноклінну фазу.

Але частки тетрагонального діоксиду цирконію за деяких умов можуть трансформуватися в моноклінну фазу. Це відбувається у разі, коли стискаюча напруга, яка до цього впливала на ці частки матрицею, знімається тріщиною в матеріалі. На передньому кінці тріщини відбувається трансформація тетрагональної модифікації діоксиду цирконію у моноклінну модифікацію зі збільшенням об'єму на 3 – 5 %, яка ініціює появу стискаючої напруги. Цей процес і дає початок механізму трансформаційного зміцнення. Енергія розлому розсіюється в трансформації тетрагональної модифікації ZrO_2 у моноклінну, яка подібна до мартенситного перетворення в загартованій сталі. В результаті поширення тріщини пригнічується, а міцність кераміки збільшується. Таким чином, трансформаційне зміцнення однофазної оксидної кераміки на основі діоксиду циркону відбувається внаслідок гальмування руху тріщин по механізму мікророзтріскування.

У багатофазній кераміці мають реалізуватися такі ж самі загальні механізми зміцнення, пов'язані з розвітленням і зміною напрямку руху тріщин, а також мікропластичною деформацією. Механізм зміцнення мікророзтріскуванням має проявлятися в керамічних матеріалах, що мають матрицю з вкрапленнями дисперсних часток діоксиду цирконію, які піддаються зворотньому фазовому переходу $(ZrO_2)_{\text{тетрагональний}} \rightarrow (ZrO_2)_{\text{моноклінний}}$. В результаті такого перетворення при охолодженні нижче температури фазового переходу $(ZrO_2)_{\text{тетрагональний}} \rightarrow (ZrO_2)_{\text{моноклінний}}$ об'єм часток діоксиду цирконію збільшується на 3 – 5 %.

В матриці поблизу перетворених часток виникають напруги розтягування, які можуть викликати її

обмежене мікророзтріскування. Мікротріщини, що утворилися в матриці при взаємодії із зростаючою магістральною тріщиною, завдяки своїй здатності розширюватися в полі напруги зростаючої тріщини або розгалужувати її, абсорбують (дисипують) енергію цієї тріщини. Таким чином, взаємодія між дисперсними перетвореними частками і полем напруги у вершини тріщини призводить до розвитку мікророзтріскування, галуження і зміни орієнтації тріщини, що запобігає катастрофічному руйнуванню матеріалу.

Оптимальні умови будуть реалізовані тоді, коли частки діоксиду цирконію ZrO_2 в гідроксилapatитовій матриці будуть досить великі, щоб при охолодженні перетворитися з тетрагональної у моноклінну форму, але одночасно досить малі для того, щоб викликати розвиток обмеженого мікророзтріскування.

Саме тому біокераміка на основі гідроксилapatиту і діоксиду цирконію потенційно може мати значно більш високу в'язкість руйнування у порівнянні з біокерамікою на основі гідроксиapatиту і, наприклад, діоксиду титану або алюмомагнезійної шпинелі.

Проте, незважаючи на розуміння в цілому механізму зміцнення керамічного матеріалу за рахунок введення діоксид-цирконієвої фази, на підставі існуючого рівня техніки представляється досить складним виготовити композиційний матеріал складу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2/ZrO_2$, що має необхідні функціональні характеристики: а саме підібрати і отримати оптимальний гранулометричний склад порошків, що забезпечить щільне укладання часток, розробити режими формування і випалення, співвідношення компонентів і інші чинники, що дозволять отримати цей композиційний матеріал.

Метою данної роботи є проведення дослідження по отриманню композиційного матеріалу складу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2/ZrO_2$ з нанорозмірних порошків і вивчення його властивостей.

Експериментальна частина. В роботі використовували наступні реагенти: ортофосфору кислоту H_3PO_4 і $Ca(OH)_2$ марок «ч.д.а.» і «х.ч.», діоксид цирконію тетрагональної модифікації із середнім розміром часток 40 – 90 нм, частково стабілізований 3 – 6 мол. % Y_2O_3 і MgO . Гідроксилapatит попередньо отримували з розчинів $Ca(OH)_2$ і H_3PO_4 в дистильованій воді шляхом їх перемішування впродовж 8 годин і витримки впродовж 170 годин при кімнатній температурі для старіння, забезпечуючи досягнення співвідношення іонів Ca і фосфат-іонів у розчині $n(Ca^{2+}) / n(PO_4^{3-}) = 1,67$.

Отриманий продукт фільтрували, осад висушували при 80 °C. Потім його випалювали в атмосфері по-

вітря при 800 – 1200 °С з витримкою впродовж 2 годин. За даними аналізів продукт синтезу являв собою нанокристалічний гідроксилапатит з розміром кристалів від 25 до 50 нм, мірою кристалічності більше 96 %, масовою долею кальція 40,82 % і масовою долею фосфору 15,8 %. ZrO_2 (частково стабілізований Y_2O_3), мав розмір часток 40 – 60 нм. Для отримання композиційного матеріалу гідроксил-апатит при різному масовому співвідношенні компонентів змішували з попередньо здрібненим нанодисперсним діоксидом цирконію. Оптимальний гранулометричний склад порошків нанорозмірного рівня отримували додатковим сумісним помелом у барабані кулькового млина. Використання дрібнодисперсних частинок ZrO_2 забезпечує підвищення їх поверхневої енергії і більш рівномірний розподіл в гідроксилапатитовій матриці, що призводить до підвищення фізико-механічних властивостей і зниження температури спікання композиційного матеріалу. Це дозволить знизити витрати на випал виробів, що буде особливо відчутно при їх масовому виробництві.

Формування препаратів проводили холодним ізо-статичним пресуванням, яке здатне забезпечити високу продуктивність технологічного процесу, під тиском 80 – 200 МПа. Синтез композиційного матеріалу проводили шляхом випалювання таблетованих сумішей при температурі 1150 – 1350 °С з витримкою впродовж 2 годин при багатоступінчастому підйомі температури із швидкістю 120 – 150 °С в годину і витримкою впродовж 1 години на кожній ступені. Випал проводили у камерній печі у повітряній атмосфері у корундових тиглях. Контроль температур здійснювали за допомогою платино-родієвих термопар ПП-10rh, 90-Rt. Для визначення оптимальних умов синтезу і співвідношення компонентів проводили випалення усереднених проб препаратів за різних умов і при різних співвідношеннях компонентів.

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі зі сцинтиляційною реєстрацією інтерференційних максимумів (установка ДРОН-2,0) за стандартною методикою.

Рентгенограми препаратів складу гідроксилапатит/діоксид цирконію ZrO_2 (частково стабілізований 3 мол. % Y_2O_3) після їх випалювання при 1200 °С з витримкою на протязі двох годин при максимальній температурі підтверджують їх біфазність (рис. 1).

Отримані дані свідчать про те, що до складу композиту входять тільки гідроксилапатит і діоксид цирконію, які були ідентифіковані шляхом порівняння з даними ASTM. Хімічної взаємодії між ними не відбувається і нові хімічні сполуки не з'являються. Але при підвищенні температури випалювання до 1350 °С на

дифрактограмі з'являється фаза трьохкальцієвого фосфату $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ у кількості до 5 % як продукт термічного розкладу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, тому температура не має доходити до цієї відмітки.

На рентгенограмах стовідсотковий пік діоксиду цирконію є уширеним. На підставі цього був розрахований середній розмір його кристалітів, який коливається від 20 нм до 70 нм, що відповідає наноструктурному стану цієї фази. При використанні ZrO_2 , частково стабілізованого MgO , вже при 800 °С відбувається поява (від 3,5 % до майже 12 % для деяких зразків) фази діоксиду цирконію кубічної модифікації, яка є небажаною домішкою, бо значно послаблює міцність композиційного матеріалу. При підвищенні температури до 1350 °С фаза діоксиду цирконію починає розскристалізовуватися у дві тетрагональні фази, одна з яких є менш високотемпературною модифікацією ZrO_2 (1020 °С), а інша – більш високотемпературною його модифікацією (1350 °С).

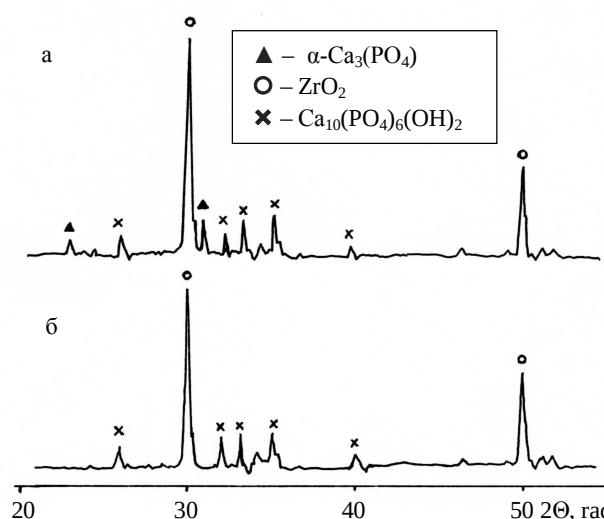


Рис. 1 – Рентгенограми проб препаратів при синтезі композиційного матеріалу складу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2/\text{ZrO}_2$, при вмісті 12,5 мас. % ZrO_2 , частково стабілізованого Y_2O_3 , після термообробки при температурах: а – при 1350 °С, б – при 1200 °С.

Відкриту пористість і щільність керамічних зразків визначали гідростатичним зважування відповідно до ГОСТ 2409-95.

Визначення міцності на вигін визначали стандартним методом відповідно до ДСТУ 3716-98.

Додавання ZrO_2 в $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ перешкоджає процесу спікання композиту: поруватість зразків залишалась високою навіть після обробки на верхній межі температур термообробки.

Температуру випалу знижували за рахунок зменшення розміру часток вихідних порошків, проблеми пресування вирішували завдяки підбору та отриманню

оптимального гранулометричного складу, який забезпечує якомога більш щільне укладання часток в одиниці об'єму.

Випробування тріщиностійкості проводили на випробувальній машині на зразках з прямим боковим надрізом при швидкості навантаження 0,5 мм/хв. Величина тріщиностійкості зразків, до складу яких введено 10 – 20 мас. % ZrO_2 , плавно зростала від 2,2 МПа·м^{0,5} до 5,5 МПа·м^{0,5}, що значно перевищує тріщиностійкість гідроксилапатитової матриці, для якої вона складає 1,3 – 5,5 МПа·м^{0,5}. Тобто введення діоксиду цирконію ZrO_2 у кількості 10 – 20 мас. % дозволило підвищити тріщиностійкість майже в три рази, при цьому міцність на вигин знаходилась у діапазоні 48 – 60 МПа.

Мікроструктуру отриманих композиційних матеріалів після випалення досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа Carl Zeiss, Германия.

На рисунку 2 та рисунку 3 наведені електронно-мікроскопічні фотографії мікроструктури композиційних матеріалів при вмісті 10 і 20 % ZrO_2 , частково стабілізованого 3 – 6 мол. % Y_2O_3 і MgO .

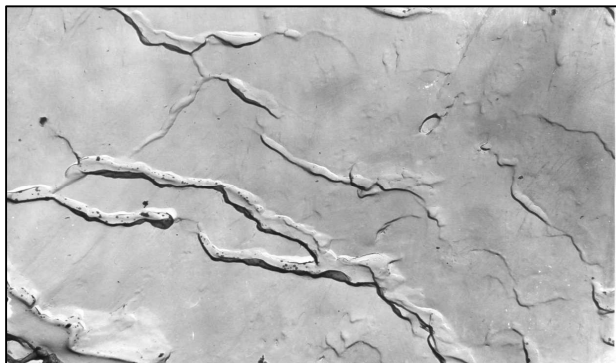


Рис. 2 – Мікроструктура композиційного матеріалу складу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2/ZrO_2$, при вмісті 10 мас. % ZrO_2 , частково стабілізованого MgO , після термообробки при 1200 °C ($\times 18000$).



Рис. 3 – Мікроструктура композиційного матеріалу складу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2/ZrO_2$, при вмісті 20 мас. % ZrO_2 тетрагональної модифікації, частково стабілізованого Y_2O_3 , після термообробки при 1300 °C ($\times 18000$).

Структура препаратів тонкозерниста, зерна без чіткої кристаллографічної огранки. Збільшення вмісту ZrO_2 в препаратах уповільнює процес кристалізації гідроксилапатиту і не сприяє формуванню дрібнозернистості; а в препаратах з вмістом ZrO_2 30 – 50 мас. % призводить до виникнення численних мікротріщин. Для всіх зразків характерна розвинена поверхня; це забезпечує можливість заповнення пір кістковою тканиною, що забезпечить надійну фіксацію імплантатів. За рахунок вмісту гідроксилапатиту для матеріала характерна біологічна сумісність з кістковою тканиною, а за рахунок оксидної кераміки для нього характерна інертність по відношенню до агресивних рідинних середовищ живого організму.

Висновки.

В результаті проведених досліджень розроблено більш технологічний і екологічно чистий, менш енергоємний спосіб (у порівнянні з тими, що традиційно використовуються) отримання з нанорозмірних порошків керамічного композиційного матеріалу біомедичного призначення на основі гідроксилапатиту, армованого діоксидом цирконію ZrO_2 , частково стабілізованого Y_2O_3 .

Визначено, що оптимальним є введення 8,5 – 12,5 % ZrO_2 у матрицю з нанокристалічного гідроксилапатиту; це забезпечує отримання кераміки з підвищеним (у 1,5 – 3 рази) коефіцієнтом тріщиностійкості у порівнянні з тріщиностійкістю неармованих матричних матеріалів.

Отримані композитів матеріали біосумісні по відношенню до кісткових тканин організму за рахунок вмісту гідроксилапатиту і інертні до рідинних середовищ живого організму за рахунок вмісту діоксиду цирконію.

Список литературы

1. Hench L. Bioceramics: from concept to clinic. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1991, Vol. 74, No. 7, pp. 1487 – 1510.
2. Hench L., Polak J. M. Third-Generation Biomedical Materials. *Science*, 2002, Vol. 295, No. 5557, pp. 1014 – 1017.
3. Барінов С. М., Биокерамика на основе фосфатов кальция / С. М. Барінов, В. С. Комлев. – М.: Наука, 2005. – 204 с.
4. De With G., Corbin A. J. Metal fibre reinforced hydroxyapatite ceramics. *J. Mater. Soc.*, 1989, Vol. 2, No. 9, pp. 3411 – 3415.
5. Tamari N., Kondo I., Mouri M., Kinoshita M. Effect of calcium fluoride addition on densification and mechanical properties of hydroxyapatite-zirconia composite ceramics. *J. Amer. Soc. Japan.*, 1988, Vol. 96, pp. 1200 – 1202.
6. Rao R. R., Kaman T. S. Synthesis and sintering of hydroxyapatite-zirconia composites. *Mat. Sci. Eng.*, 2002, Vol. 20, pp. 187 – 189.
7. Silva V. V., Lameiras F. S., Domingues R. Z. Microstructure and mechanical study of zirconia-hydroxyapatite (ZH) composites ceramics for biomedical application. *Comp. Sci. Tech.*, 2001, Vol. 61, pp. 301 – 310.

8. Li W., Gao L. Fabrication of HAp-ZrO₂ (3Y) nanocomposite by SPS. *Biomaterials.*, 2003, Vol. 24, No 1, pp. 937 – 940.
9. Rapacz-Kmita A., Slosarczyk A., Paszkiewicz Z. et al. Phase stability fabrication of hydroxyapatite-zirconia (HAp-ZrO₂) composites for bone replacement. *J. of Molecular Structure*, 2004, Vol. 704, No. 3, pp. 333 – 340.
10. Lia J., Liaoa H., Hermansson L. Sintering of partially-stabilized zirconia-hydroxyapatite composites by hot prostatic pressing and pressureless sintering. *Biomaterials.*, 1996, Vol. 17, No. 8, pp. 178 – 179.
11. Кривілева С. П. Минералы и горные породы / С. П. Кривілева, А. Н. Рассоха. – Х.: Точка, 2014. – 178 с.
12. Кривілева С. П. Драгоценная Украина: минералы и горные породы регионов / С. П. Кривілева, А. Н. Рассоха. – Х.: Финарт, 2016. – 160 с.
6. Rao R. R., Kaman T. S. Synthesis and sintering of hydroxyapatite-zirconia composites. *Mat. Sci. Eng.*, 2002, Vol. 20, pp. 187 – 189.
7. Silva V. V., Lameiras F. S., Domingues R. Z. Microstructure and mechanical study of zirconia-hydroxyapatite (ZH) composites ceramics for biomedical application. *Comp. Sci. Tech.*, 2001, Vol. 61, pp. 301 – 310.
8. Li W., Gao L. Fabrication of HAp-ZrO₂ (3Y) nanocomposite by SPS. *Biomaterials.*, 2003, Vol. 24, No. 1, pp. 937 – 940.
9. Rapacz-Kmita A., Slosarczyk A., Paszkiewicz Z. et al. Phase stability fabrication of hydroxyapatite-zirconia (HAp-ZrO₂) composites for bone replacement. *J. of Molecular Structure.*, 2004, Vol. 704, No. 3, pp. 333 – 340.
10. Lia J., Liaoa H., Hermansson L. Sintering of partially-stabilized zirconia-hydroxyapatite composites by hot prostatic pressing and pressureless sintering. *Biomaterials.*, 1996, Vol. 17, No. 8, pp. 178 – 179.
11. Krivileva S. P., Rassokha A. N. Mineraly i gornyye porody [Minerals and mountain breeds]. Kharkov, Tochka Publ., 2014, 178 p.
12. Krivileva S. P. Rassokha A. N. Dragotsennaya Ukraina: mineraly i gornyye porody regionov [Precious Ukraine: minerals and rocks of regions]. Kharkov, Finart Publ., 2016, 160 p.

Reference (transliterated)

1. Hench L. Bioceramics: from concept to clinic. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1991, Vol. 74, No. 7, pp. 1487 – 1510.
2. Hench L., Polak J. M. Third-Generation Biomedical Materials. *Science*, 2002, Vol. 295, No. 5557, pp. 1014 – 1017.
3. Barinov S. M., Komlev V. S. Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya [Calcium phosphate based bioceramics]. Moscow: Nauka Publ., 2005, 204 p.
4. De With G., Corbin A. J. Metal fibre reinforced hydroxyapatite ceramics. *J. Mater. Soc.*, 1989, Vol. 2, No. 9, pp. 3411 – 3415.
5. Tamari N., Kondo I., Mouri M., Kinoshita M. Effect of calcium fluoride addition on densification and mechanical properties of hydroxyapatite-zirconia composite ceramics. *J. Amer. Soc. Japan.*, 1988, Vol. 96, pp. 1200 – 1202.
11. Krivileva S. P., Rassokha A. N. Mineraly i gornyye porody [Minerals and mountain breeds]. Kharkov, Tochka Publ., 2014, 178 p.
12. Krivileva S. P. Rassokha A. N. Dragotsennaya Ukraina: mineraly i gornyye porody regionov [Precious Ukraine: minerals and rocks of regions]. Kharkov, Finart Publ., 2016, 160 p.

Надійшла (received) 20.11.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Композиційні матеріали на основі гідроксилапатиту і ZrO₂, призначені для використання в напружених частинах скелету / С. П. Кривілева // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ«ХПІ», 2017. – № 48 (1269). – С. 46 – 51. – Бібліогр.: 12 назв. – ISBN 2079-0821.

Композиционные материалы на основе гидроксилатаптита и ZrO₂, предназначенные для использования в нагруженных областях скелета / С. П. Кривілева // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ«ХПІ», 2017. – № 48 (1269). – С. 46 – 51. – Бібліогр.: 12 назв. – ISBN 2079-0821.

Composite materials based on hydroxylapatite and ZrO₂, intended for use in the loaded areas of the skeleton / S. P. Krivileva / Visnyk NTU “KHPI”. – Series: Chemistry, chemical technology and ecology. – Kharkiv: NTU “KhPI”, 2017. – No. 48 (1269). – P. 46 – 51. – Bibliogr.: 12 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Кривільова Світлана Павлівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри хімічної техніки і промислової екології; тел.: +38 (057) 707-61-55; e-mail: spkri@ukr.net

Кривілева Светлана Павловна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры химической техники и промышленной экологии; +38 (057)707-61-55; e-mail: spkri@ukr.net

Krivileva Svetlana Pavlovna – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), Associate Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Associate Professor of the Department of the Chemical Technics and Industrial Ecology, tel.:+38 (057) 707-61- 55; e-mail: spkri@ukr.net

УДК 664.87 : 004

*М. Г. ЗІНЧЕНКО, Е. Д. ПОНОМАРЕНКО, М. А. МАНЖАЙ***ОПТИМІЗАЦІЯ ЕКСТРУЗІЙНОГО ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ СУХИХ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ З КРАХМАЛЕВМІСНОЇ СИРОВИНИ**

Показані основні напрямки розвитку екструзійних технологій у харчовій промисловості України – створення нових рецептур сухих харчових продуктів, розробка раціональних режимів їх виробництва. Наведено результати експериментів по оптимізації процесу екструдювання збагаченої крахмалевмісної сировини у виробництві картопляних паличок. На підставі отриманих даних розроблено математичну модель, що адекватно описує вплив всіх значущих чинників екструзії на параметр оптимізації – питоми енерговитрати. Встановлено параметри технологічного режиму, що забезпечують мінімальні енергетичні витрати на виробництво екструдата.

Ключові слова: екструзія, крахмалевмісна сировина, оптимізація, факторний експеримент, енергоємність.

Показаны основные направления развития экструзионных технологий в пищевой промышленности Украины – создание новых рецептур сухих пищевых продуктов и разработка рациональных энергосберегающих режимов их производства. Приведены результаты экспериментов по оптимизации процесса экструдирования обогащенного крахмалсодержащего сырья в производстве картофельных палочек. На основании полученных данных разработана математическая модель, адекватно описывающая влияние всех значимых факторов экструзии на параметр оптимизации – удельные энергозатраты. Установлены параметры технологического режима, обеспечивающие минимальные энергетические затраты на производство экструдата.

Ключевые слова: экструзия, крахмалсодержащее сырье, оптимизация, факторный эксперимент, энергоёмкость.

The main directions of the development of extrusion technologies in the food industry of Ukraine are shown: the creation of new recipes for dry food products and the development of rational energy-saving production regimes. The results of experiments on optimizing the process of extruding enriched starch-containing raw materials in the production of potato sticks are presented. The specific energy consumption is mostly influenced by the initial humidity of the product, the least is the constructive parameter. On the basis of the data obtained, a mathematical model has been developed that adequately describes the influence of all significant extrusion factors on the optimization parameter – the specific energy consumption. The parameters of the technological regime are established, which ensure minimum energy costs for the production of the extrudate. The product obtained as a result of experiments, was studied on a set of indicators that characterize its consumer properties and food and value. Due to the addition to the raw material of skimmed milk extrudate has high protein content and important for the human body of a mineral – calcium, which characterizes its high nutritional value.

Keywords: extrusion, starch-containing raw materials, optimization, factor experiment, energy intensity.

Вступ. Однією з перспективних технологій отримання високоякісних харчових продуктів є екструзійна обробка сировини, що дозволяє отримувати легко засвоювані продукти, повністю готові до вживання. У процесі екструдювання продукти збагачуються білками, вітамінами, мінеральними речовинами та іншими добавками, що підвищує їх біологічну і енергетичну цінність і робить корисними для різних вікових категорій споживача [1].

Інтерес до цієї технології обумовлений, по-перше, великим обсягом і різноманітністю виробляємої продукції, по-друге, економічною ефективністю, обумовленою тим, що один екструдер може замінити цілий комплекс машин і механізмів, необхідних для виробництва екструдованих виробів.

Асортимент харчової продукції, що виробляється методом екструзії, включає більше 400 найменувань. У розвинених країнах Європи (Німеччина, Великобританія, Швейцарія) споживання «сухих сніданків» на душу населення становить приблизно 3 – 7 кг на рік. В Україні цей показник становить менше 1 кг, а асортимент обмежений, в основному, випуском куку-

рудзяних паличок [2].

Низький рівень споживання екструдованих продуктів в Україні обумовлений в першу чергу тим, що в переробних галузях промисловості екструдювання є недостатньо вивченим процесом. Велика питома вага фізично та морально застарілого обладнання, недосконалість техніки і технології позначається на якості виробів, що випускаються, призводить до подорожчання продукції. Проте переробка сировини методом екструзії має хороші перспективи застосування у вітчизняній харчовій індустрії, і подальше вивчення цього процесу є дуже актуальним [3].

Перспективним напрямом в області вдосконалення екструзійних технологій є розробка нових рецептур вихідних сумішей із застосуванням не тільки найбільш поширеної на території України сировини (гречка, картопля та ін.), але і нетрадиційних її видів (овочевих напівфабрикатів, білкових збагачувачів), що забезпечує поліпшення споживчих властивостей, підвищення біологічної та харчової цінності продуктів харчування [4].

Одночасно найважливішим завданням є енерго-

та ресурсозбереження виробництва і зниження собівартості продукції, що випускається.

Таким чином, для більш широкого застосування екструзії в харчовій промисловості України необхідна розробка нових технологій і обладнання, нових рецептур модельних сумішей, раціональних режимів процесу.

Мета роботи. Завданням даного дослідження була оптимізація параметрів екструдуювання збагаченої крахмалевмісної сировини у виробництві сухих харчових продуктів, зокрема картопляних паличок, з метою енергозбереження та забезпечення необхідної якості продукту.

Аналіз публікацій по темі досліджень.

Є досить велика кількість досліджень, спрямованих на вивчення процесів екструзійної обробки крахмалевмісної рослинної сировини [5 – 7].

Крохмаль – найбільш значимий компонент сировини за харчовою цінністю і використанню в харчовій промисловості, важливе джерело енергії для людини. Одним з основних джерел крохмалю є картопля і продукти її переробки, зокрема картопляні пластівці, тому доцільно їх використовувати в процесах екструдуювання. Екструзійні картоплепродукти на ринку України відсутні, тому є потреба у розробленні технологій їх виробництва [3].

Для підвищення харчової цінності вироблених продуктів необхідно використовувати різні види додаткової сировини. Особливий інтерес як рецептурної добавки до картопляних пластівців представляє сухе знежирене молоко (СЗМ), яке дозволяє збагатити вихідний продукт тваринним білком і мінеральними речовинами та позитивно впливає на органолептичні показники готових виробів. Встановлено, що за смаковими властивостями і зовнішнім виглядом отриманих виробів доцільно внесення не більше 20 % СЗМ до маси крихти з картопляних пластівців. В іншому випадку екструдовані картопляні палички не володіють необхідними споживчими властивостями [4, 7].

Тому при проведенні досліджень використовували модельну суміш на основі картопляних пластівців і сухого знежиреного молока в кількості 15 %.

Постановка експерименту, результати та їх обговорення. Для вирішення поставленого в роботі завдання була проведена серія експериментів з метою визначення таких режимних параметрів роботи екструдера, які б у широкому діапазоні зміни вхідних параметрів забезпечували мінімум питомих енерговитрат на процес.

Експериментальні дослідження проводились на лабораторному одношнековому екструдері, що включає робочу камеру зі шнеком і матрицею, нагрівально-охолоджувальну систему, станину, регульований при-

від. Крім того, експериментальна установка включає в себе контрольно-вимірювальну апаратуру для вимірювання і регулювання температури обробки, тиску в предматричній зоні екструдера, частоти обертання робочого органу (шнека) і визначення витрати споживаної установкою енергії.

Для дослідження взаємодії різних факторів, що впливають на процес екструзії, ефективно використання методів статистичного моделювання [9, 10]. Отримані цими методами рівняння регресії відображають найбільш істотні зв'язки між вхідними та вихідними параметрами досліджуваної системи.

Для побудови статистичної математичної моделі та знаходження чисельних значень параметрів цієї моделі був проведений планований експеримент. Одним з найбільш поширених методів планування експерименту є повний факторний експеримент (ПФЕ) та його дробові репліки (ДФЕ), що дозволяють мінімізувати загальну кількість дослідів для розв'язання поставленої задачі з необхідною точністю і побудувати математичну модель досліджуваного процесу вигляду:

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{j,u=1 \\ j \neq u}}^k b_{j,u} x_{j,u}, \quad (1)$$

де b_0 – вільний член рівняння, b_j – коефіцієнти при лінійних членах рівняння, $b_{j,u}$ – коефіцієнти при парних взаємодіях, x_j – фактори у безрозмірній системі координат (кодовані фактори), k – число факторів.

Планування експерименту та моделювання процесу проводилось в цілях визначення оптимального процесу екструзії.

В якості критерію, що є найбільш важливим показником для оцінки енергетичної ефективності процесу екструзії, було обрано u , кДж/кг – питомі енерговитрати на процес екструзії.

Сукупність факторів, що роблять істотний вплив на енергоємність процесу екструзії, та інтервали їх варіювання були визначені на основі аналізу літературних даних [6 – 8] і корегувались з урахуванням технічних характеристик використовуваного екструдера:

$z_1 \in \{14; 18\}$ – початкова вологість продукту, %;

$z_2 \in \{0,7; 0,9\}$ – частота обертання шнека, об/с;

$z_3 \in \{0,153; 0,23\}$ – живий переріз матриці (відношення діаметра вихідного отвору формуючого каналу до діаметру отвору на вході в матрицю);

$z_4 \in \{0,85; 0,87\}$ – конструктивний параметр (відношення внутрішнього діаметра шнека до зовнішнього);

$z_5 \in \{5;7\}$ – тиск в передматричній зоні, МПа.

Інтервали варіювання факторів експерименту приведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Межі зміни вхідних параметрів

Умови планування	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5
Основний рівень	16	0,8	0,192	0,86	6
Інтервал варіювання	2	0,1	0,038	0,01	1
Верхній рівень	18	0,9	0,230	0,87	7
Нижній рівень	14	0,7	0,153	0,85	5

Для побудови математичної моделі було обрано дробовий факторний експеримент – чверть репліку від повного факторного експерименту першого порядку із генеруючими співвідношеннями $x_4 = x_2 \cdot x_3$ та $x_5 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$. Це дало можливість провести експеримент при наявності п'яти факторів з кількістю дослідів $N = 2^{5-2} = 8$ та одержати математичний опис процесу у вигляді лінійного поліному для без розмірної системи координат:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_4 \cdot x_4 + b_5 \cdot x_5, \quad (2)$$

де x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 – кодовані фактори.

Порядок реалізації дослідів та їх результати представлені в таблиці 2.

Таблиця 2 – План проведення експерименту

Номер дослідів	кодовані фактори					y , кДж/кг	
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	y_1	y_2
1	-1	-1	-1	+1	-1	0,40	0,42
2	-1	+1	-1	-1	+1	0,53	0,55
3	+1	-1	-1	+1	+1	0,32	0,34
4	1	+1	-1	-1	-1	0,29	0,31
5	-1	-1	+1	-1	+1	0,52	0,51
6	-1	+1	+1	+1	-1	0,548	0,552
7	+1	-1	+1	-1	-1	0,33	0,29
8	+1	+1	+1	+1	+1	0,43	0,45

Кожний дослід був повторений двічі (паралельні виміри). Отримані два набори значень параметра оптимізації $y_{1,1}, y_{1,2}, y_{1,8}; y_{2,1}, y_{2,2}, y_{2,8}$. Значення факторів у плані експерименту (матриці планування) наведені у кодованому вигляді. Значення «-1» для будь-якого фактора матриці планування означає, що даний фактор обирається на нижньому рівні, «+1» – на верхньому; y_1, y_2 – значення вихідного параметра y за результатами двох паралельних вимірювань.

В результаті статистичної обробки даних експерименту (табл. 2) було отримане рівняння регресії (математична модель), яке адекватно описує процес екструзії від впливу досліджуваних кодованих факторів:

$$y = 0,42438 - 0,07938x_1 + 0,03313x_2 + 0,02938x_3 + 0,0319x_5. \quad (3)$$

При обробці експериментальних даних були застосовані такі статистичні критерії: перевірка однорідності дисперсій – критерій Кохрена для рівня значущості $\alpha = 0,05$, кількості степенів вільності $f_1 = 1, f_2 = 8$, $G_{\text{таб}} = 0,6798$, $G_p = 0,431$; оцінка значущості коефіцієнтів рівняння регресії – критерій Стюдента для рівня значущості $\alpha = 0,05$, кількості степенів вільності $f = 8$, $t_{\text{таб}} = 2,31$.

Адекватність рівняння регресії оцінювалась за критерієм Фішера для рівня значущості $\alpha = 0,05$, кількості степенів вільності $f_1 = 2, f_2 = 8$, $F_{\text{таб}} = 4,06$.

Дане рівняння адекватно представляє поведінку відгуку (питомі енерговитрати) в досліджуваній області факторів, тому що розраховане значення критерію Фішера менше критичного значення ($F_p = 3,041 < F_{\text{таб}} = 4,06$).

Згідно з критерієм Стюдента фактор x_4 – конструктивний параметр (відношення внутрішнього діаметра шнека до зовнішнього) виявився незначимим по впливу на вихідний параметр y .

Аналіз отриманого рівняння регресії (3) показує, що найменш впливовим фактором на питомі енерговитрати є z_3 (живий переріз матриці), а найбільше впливає фактор z_1 (початкова вологість продукту, %), тому що абсолютна величина коефіцієнта, з яким фактор входить до рівняння (3) найбільша.

Слід зазначити, що в досліджуваній області зміни факторів зменшенню питомих енерговитрат на процес екструзії у сприяє збільшення початкової вологості продукту z_1 , зменшення частоти обертання шнека z_2 , живого перерізу матриці z_3 , та тиску в передматричній зоні z_5 .

Для системи реальних факторів рівняння регресії (3) було розкодовано і має вигляд:

$$y = 0,4547 - 0,03969z_1 + 0,03313z_2 + 0,773z_3 + 0,0319z_5. \quad (4)$$

На підставі отриманої математичної моделі (4) було проведено обчислювальний експеримент по вивченню залежності питомих енерговитрат від всіх значущих факторів. Результати представлені у графічному вигляді (рис. 1).

Отримане рівняння регресії дозволяє розрахувати значення параметра оптимізації y при всіх можливих комбінаціях значущих чинників процесу, а також використовується для проведення оптимізації.

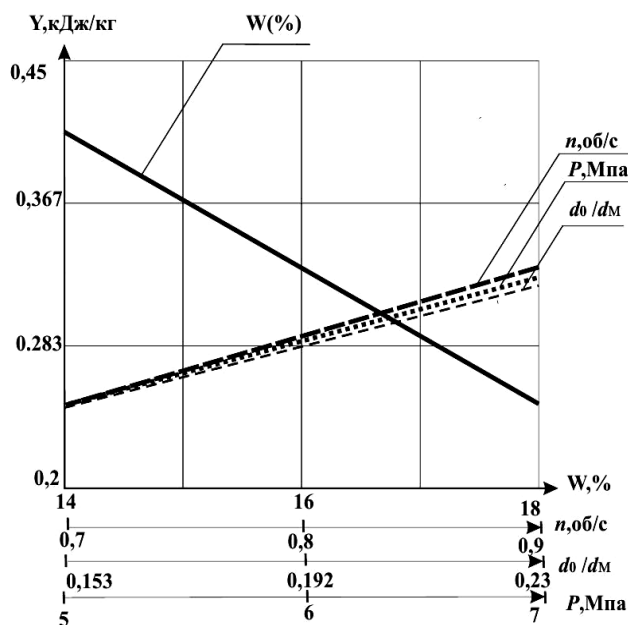


Рис. 1 – Вплив значущих факторів процесу екструзії на питомі енерговитрати

Метою визначення оптимального технологічного режиму було знаходження таких значень факторів, для яких значення питомих енерговитрат є мінімальним.

Боксом і Уілсоном [10] був запропонований кроковий метод для експериментального визначення координати екстремальної точки функції y . Згідно з методом адекватне рівняння регресії (3), що отримане у результаті реалізації факторного експерименту першого порядку, дає можливість визначити напрям пошуку мінімуму.

При цьому цільова функція убуває швидше всього в напрямку, зворотному її градієнту.

Для здійснення руху значення факторів у натуральному вигляді z_j змінюються пропорційно $b_j \Delta_j$:

$$h_j = \frac{b_j \Delta_j}{\max |b_j \Delta_j|},$$

де h – величина кроку для фактора з максимальним значенням $b_j \Delta_j$, h_j – значення кроку для інших факторів.

Початкові значення факторів, а також розрахунки та відомості, які необхідні для виконання процесу оптимізації наведені в таблиці 3. У процесі руху необхідно враховувати мінімально допустимі значення при обмеженнях на незалежні змінні, тому значення деяких факторів фіксуються.

Пошук оптимуму починався із центра плану з основним рівнем факторів. При виконанні кроків деякі досліді можна проминути, вони «уявні». Результати реалізації дослідів наведені в таблиці 4.

Найменше значення вихідного параметра досягнуто у 8 досліді.

Таблиця 3 – Початкові значення факторів та кроків при проведенні оптимізації

	z_1	z_2	z_3	z_5
Нульовий рівень	16	0,8	0,192	6
Інтервал варіювання Δ_j	2	0,1	0,038	1
Коефіцієнт регресії	-0,079	0,0331	0,0294	0,0319
$b_j \Delta_j$	-0,158	0,0033	0,0011	0,0319
$b_j \Delta_j / \max b_j \Delta_j $	-1	0,0209	0,007	0,2
Крок h_j	-0,5	0,0105	0,001	0,1
Округлення	-0,5	0,01	0,001	0,1

Таблиця 4 – Результати дослідів при оптимізації

		z_1	z_2	z_3	z_5	y
Досліди						
1	уявний	16,5	0,79	0,191	5,9	–
2	реалізований	17	0,78	0,191	5,8	0,37
3	уявний	17,5	0,77	0,191	5,7	–
4	реалізований	18	0,76	0,191	5,6	0,32
5	уявний	18,5	0,75	0,191	5,5	–
6	реалізований	19	0,74	0,191	5,4	0,26
7	реалізований	19,5	0,73	0,191	5,3	0,25
8	реалізований	20	0,72	0,191	5,2	0,2
9	реалізований	20,5	0,71	0,191	5,1	0,23

Таким чином оптимальним слід вважати технологічний режим з параметрами:

- початкова вологість продукту – $z_1 = 20$ %;
- частота обертання шнека – $z_2 = 72$ об/с;
- живий переріз матриці – $z_3 = 0,191$;
- тиск в передматричній зоні – $z_5 = 5,2$ МПа.

Конструктивний параметр z_4 слід визначати відповідно до результатів попередніх дослідів: $z_4 = 0,86$.

Продукт, отриманий у результаті експериментів, був досліджений за комплексом показників, що характеризують його споживчі властивості і харчову цінність.

За органолептичними показниками – це хрусткі палички кремового кольору з жовтуватим відтінком, властивим картоплі, з присмаком і ароматом молока.

За рахунок добавки до вихідної сировини сухого знежиреного молока екструдат має підвищений вміст білка і важливої для організму людини мінеральної речовини – кальцію, що характеризує його високу харчову цінність.

Висновки

В результаті проведених експериментів по оптимізації процесу екструзії у виробництві картопляних паличок з крахмалевмісної сировини, збагаченої біл-

ковою добавкою, отримана інформація про вплив різних чинників на даний процес.

На питомі енерговитрати найбільше впливає початкова вологість продукту, найменше – живий переріз матриці.

Побудована математична модель процесу, що дозволяє розрахувати питомі енерговитрати при всіх можливих комбінаціях значущих чинників процесу.

Визначені параметри раціонального технологічного режиму виробництва картопляних паличок, які забезпечує отримання продукту з хорошими споживчими якостями при низьких питомих витратах енергії.

Список литературы

1. Сидоренко Т. А. Экструзионная технология пищевых текстуратов / Т. А. Сидоренко // Пищевая и перерабатывающая промышленность. – 2008. – № 1. – С. 563.
2. Мюсли по-українски – Режим доступу: <http://statuspress.com.ua/nisha/myusli-po-ukrainski.html>.
3. Мардар М. Р. Маркетинговая среда предприятий по производству сухих завтраков в Украине / [М. Р. Мардар, А. А. Макарь, Е. А. Голубенкова, А. И. Яновская] // Харчова наука і технологія. – 2014. – № 4 (29). – С. 14 – 18.
4. Шульга О. С. Розроблення технології екструзійних картоплепродуктів підвищеної харчової цінності: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.18.01 «Зберігання і технологія переробки зерна, виготовлення зернових і хлібопекарських виробів та комбікормів» / О. С. Шульга. – К.: 2009. – 29 с.
5. Бурцев А. В. Современная техника и технология термopластической экструзии в производстве «сухих завтраков» / А. В. Бурцев, В. А. Грицких, Г. И. Касьянов. – Краснодар: Экоинвест, 2004. – 112 с.
6. Абрамов О. В. Экструдированные хрустящие палочки с различными добавками / О. В. Абрамов // Изв. ВУЗов. Пищ. технология. – 2006. – № 1. – С. 66 – 68.
7. Абрамов О. В. Исследование основных закономерностей процесса экструзии при производстве комбинированных продуктов питания / О. В. Абрамов // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2007. – № 6. – С. 69 – 72.
8. Остриков А. Н. Экструзия в пищевой технологии / А. Н. Остриков, О. В. Абрамов, А. С. Рудометкин. – С.-Пб.: ГИОРД, 2004. – 288 с.
9. Остриков А. Н. Многофакторный статистический анализ процесса экструзии комбинированных картофелепродуктов, обогащенных белковыми добавками / А. Н. Остриков, Р. В. Ненахов, В. Н. Василенко // Вестник РАСХН. – 2001. – № 4. – С. 13 – 15.
10. Товажнянський Л. Л. Комп'ютерне моделювання у хімічній технології / [Л. Л. Товажнянський, Т. Г. Бабак, О. О. Голубкіна та ін.]. – Х.: НТУ «ХПІ», 2011. – 606 с.

References (transliterated)

1. Sidorenko T. A. *Ekstruzionnaya tekhnologiya pishchevykh teksturativ* [Extrusion technology of food textures]. Pishchevaya i pererabatyvayushchaya promyshlennost', Moscow, GNU TsNSKHB Rosselkhozakademii Publ., 2008, No 1, p. 563.
2. *Myusli po-ukrainski* [Muesli in Ukrainian]. Available at: <http://statuspress.com.ua/nisha/myusli-po-ukrainski.html>
3. Mardar M. R., Makar' A. A., Golubonkova Ye. A., Yanovskaya A. I. *Marketingovaya sreda predpriyatiy po proizvodstvu sukhikh zavtrakov v Ukraine* [Marketing environment of enterprises for the production of dry breakfasts in Ukraine]. Kharchova nauka i tekhnolohiya, 2014, No 4 (29), pp. 14 – 18.
4. Shul'ha O. S. *Rozroblennya tekhnolohiyi ekstruziynykh kartopleproduktiv pidvyshchenoyi kharchovoyi tsinnosti avtoref. dys. na zdobuttya nauk. stupenya kand.. tekhn. nauk: spets. 05.18.01 "Zberihannya i tekhnolohiya pererobky zerna, vyhotovlennya zernovykh i khlibopekars'kykh vyrobiv ta kombikormiv"* [Development of technology of extruded potatoes-ruders of high nutritional value. Author's abstract dis for obtaining degree of cand. tech. sciences: special 05.18.01 "Storage and technology of grain processing, making of grain and baking products and mixed fodders"]. Kyiv, 2009, 29 p.
5. Burtsev A. V., Gritskikh V. A., Kas'yanov G. I. *Sovremennaya tekhnika i tekhnologiya termoplasticheskoy ekstruzii v proizvodstve "sukhikh zavtrakov"* [Modern equipment and technology of thermoplastic extrusion in the production of "dry breakfasts"]. Krasnodar, Ekoinvest Publ., 2004, 112 p.
6. Abramov O. V. *Ekstrudirovannyye khrust'yashchiye palochki s razlichnymi dobavkami* [Extruded crispy sticks with various additives]. Izv. VUZov. Pishch. Tekhnologiya, 2006, No 1, pp 66 – 68.
7. Abramov O. V. *Issledovaniye osnovnykh zakonornostey protsessa ekstruzii pri proizvodstve kombinirovannykh produktov pitaniya* [Investigation of the main regularities of the extrusion process in the production of combined food products]. Khraneniye i pererabotka sel'khozsyrya, 2007, No 6, pp. 69 – 72.
8. Ostrikov A. N., Abramov O. V., Rudometkin A. S. *Ekstruziya v pishchevoy tekhnologii* [Extrusion in food technology]. Sankt-Peterburg., GIORД Publ., 2004, 288 p.
9. Ostrikov A. N., Nenakhov R. V., Vasilenko V. N. *Mnogofaktorny statisticheskiy analiz protsessa ekstruzii kombinirovannykh kartofeleproduktov, obogashchennykh belkovymi dobavkami* [Multifactor statistical analysis of the extrusion process of combined potato products rich in protein additives]. Bulletin of the Russian Academy of Agricultural Sciences, Vestnik RASKHN Publ., 2001, No 4, pp. 13 – 15
10. Tovazhnyans'ky L. L., Babak T. H., Holubkina O. O., Ponomarenko E. D., Sataryn A. V. *Komp'yuterne modelyu-vannya u khimichniy tekhnolohiyi* [Computer modeling in chemical technology]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2011, 606 p.

Надійшла (received) 06.09.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Оптимізація екструзійного процесу отримання сухих харчових продуктів з крахмалевмісної сировини / М. Г. Зінченко, Є. Д. Пономаренко, М. А. Манжай // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 52 – 57. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Оптимизация экструзионного процесса получения сухих пищевых продуктов из крахмалосодержащего сырья // М. Г. Зинченко, Е. Д. Пономаренко, М. А. Манжай // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія,

хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 52 – 57. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Optimization of the extrusion process for obtaining dry food products from starch-containing raw materials
/ M.G. Zinchenko, E.D. Ponomarenko, M.A. Manzhay // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – № 48 (1269). – P. 52 – 57. – Bibliogr.: 10 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Зінченко Марія Георгіївна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри хімічної техніки та промислової екології; тел.: +38 (067) 280-26-08; e-mail: mazinchen999@gmail.com.

Зинченко Мария Георгиевна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», профессор кафедры химической техники и промышленной экологии; тел.: +38 (067) 280-26-08; e-mail: mazinchen999@gmail.com.

Zinchenko Mariya Georgievna – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), Docent, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Professor at the Department Chemical engineering and industrial ecology; tel.: +38 (067) 280-26-08; e-mail: mazinchen999@gmail.com.

Пономаренко Євгенія Дмитрівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри Інтегрованих технологій, процесів і апаратів; тел.: +38 (068) 118-55-32; e-mail: yevgeniya.ponomarenko@gmail.com.

Пonomarenko Евгения Дмитриевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры Интегрированных технологий, процессов и аппаратов; тел.: +38 (068) 118-55-32; e-mail: yevgeniya.ponomarenko@gmail.com.

Ponomarenko Evgenija Dmitrievna – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Associate Professor of integrated technologies, processes and apparatus; tel.: +38 (068) 118-55-32; e-mail: yevgeiya.ponomarenko@gmail.com

Манжай Марія Андріївна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», магістр; тел.: +38 (063) 731-89-62; e-mail: manzhay1993@mail.ru

Манжай Мария Андреевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», магистр, тел.: +38 (063) 731-89-62; e-mail: manzhay1993@mail.ru

Manzhay Mariya Andreevna – National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, master; тел.: +38 (063) 731-89-62; e-mail: manzhay1993@mail.ru

УДК 504.054

*С. М. ЛОГВИНКОВ, Г. С. ПОПЕНКО, Г. Н. ШАБАНОВА, В. Н. ШУМЕЙКО***СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ ОТ ЭМИССИИ АММИАКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ И ЭКСПЛУАТАЦИИ БЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Останнім часом фахівці різних країн звертають увагу на наявність підвищеної концентрації аміаку в пробах повітря в житлових і промислових приміщеннях, які побудовані з бетонних конструкцій. Запропоновано рішення щодо зниження ризику, що полягає в примусовому виділенні основної кількості аміаку з портландцементних композицій в період замішування і ранні терміни тверднення, шляхом введення спеціальних добавок. Представлено порівняння екологічних ризиків негативного впливу аміаку на всіх стадіях його емісії. Встановлено, що на початкових стадіях виробничого процесу ймовірність виникнення негативних наслідків від впливу аміаку на працівників ЖБК вище в кілька разів, ніж при знаходженні людини в приміщеннях, виготовлених з цементовмісних конструкцій, але не перевищує рівня прийнятного ризику. Відзначено, що ризик на ЖБК є усуненим при організації місцевої вентиляції робочих місць.

Ключові слова: портландцемент, бетонні конструкції, емісія аміаку, екологічний ризик, оцінка ризику.

В последнее время специалисты различных стран обращают внимание на наличие повышенной концентрации аммиака в пробах воздуха в жилых и промышленных помещениях, построенных из бетонных конструкций. Предложено решение по снижению риска, заключающееся в принудительном выделении основного количества аммиака из портландцементных композиций в период затвердения и ранние сроки твердения, путем введения специальных добавок. Представлено сравнение экологических рисков негативного влияния аммиака на всех стадиях его эмиссии. Установлено, что на начальных стадиях производственного процесса вероятность возникновения негативных последствий от воздействия аммиака на работников ЖБК выше в несколько раз, чем при нахождении человека в помещениях из цементосодержащих конструкций, но не превышает уровня приемлемого риска. Отмечено, что риск на ЖБК является устранимым при организации местной вентиляции рабочих мест.

Ключевые слова: портландцемент, бетонные конструкции, эмиссия аммиака, экологический риск, оценка риска.

Recently specialists from various countries turn their attention to increased ammonia content in air samples from residential and industrial facilities built of concrete structures. A from ready items, during long time substantially affects human health. Risk decrease was proposed in compulsory elimination of the bulk of ammonia from Portland-cement mixtures during dissolution and early hardening by introduction of special additives. Comparison is presented of environment risks from ammonia negative effect in cases when the bulk of ammonia was eliminated at concrete structure manufacturing plant and in the course of concrete items operation, particularly in dwelling facilities. It was found that at initial manufacturing process stages the probability of negative consequences from ammonia effect on manufacturing plant workers was several times higher than during human presence at facilities made of cement-containing structures, but it never exceeds acceptable risk level. It was specified that risk at concrete manufacturing plants may be eliminated under adequate workplace ventilation, whereas risk for humans in facilities may not be eliminated.

Keywords: Portland-cement, concrete structures, ammonia emission, environment risk, risk estimate.

Введение. Необходимость обеспечения экологической безопасности человека, как на производстве, так и в бытовых условиях, требует выявления вновь возникающих потенциальных опасностей, их источников и оценки их экологического риска. Понятие «экологический риск» подразумевает вероятность возникновения негативных воздействий на здоровье людей в результате действия загрязняющих веществ, присутствующих в окружающей среде.

Здоровье отдельного человека и населения в целом важно рассматривать как определенные характеристики обеспечения качества трудовых ресурсов в процессе развития общества. С этой точки зрения в современных условиях интенсификации промышленного производства все большее значение приобретает оценка экологического риска для здоровья населения при воздействии загрязняющих веществ из окружающей среды. В первую очередь это обусловлено расширением использования в технологии различных химических веществ с целью повышения эффективности

технологических процессов.

Так, в технологии портландцемента возникли новые риски, связанные с возможным накоплением азотсодержащих соединений [1]. В дальнейших процессах гидратации портландцементсодержащих композиций, образования цементного камня и эксплуатации соответствующих строительных материалов и изделий из них происходит выделение аммиака. Источники накопления азотсодержащих соединений и наиболее вероятный механизм образования аммиака подробно изучены в работе [2]. Авторы [2] априори предположили, что аммиак из готовых изделий, выделяясь постепенно, в течение долгого времени оказывает более существенное влияние на здоровье человека, чем, если основное его количество будет удалено принудительно, до затвердения бетона. Для принудительного выделения основного количества аммиака из портландцементных композиций авторами [2] предложено применять специальную добавку в малых концентрациях.

Данные об изучении эмиссии аммиака в жилых и

офисных помещениях, находящихся в бетонных сооружениях, в литературе отсутствуют. Необходимо также учитывать, что порог чувствительности обоняния человека гораздо выше предельно допустимой концентрации аммиака, поэтому работающие в помещениях из бетона, не улавливают характерный запах аммиака при его эмиссии.

Всемирная проблема эмиссии аммиака из бетонов и строительных растворов на основе портландцемента сравнительно новая и еще слабо изучена, особенно в вопросах концентрационных пределов кинетики выделения авторами [3, 4]. Поэтому представляет интерес сравнение экологических рисков негативного влияния аммиака на всех стадиях его эмиссии.

Целью работы является сравнительная оценка экологических рисков негативного воздействия аммиака, основное количество которого уже выделилось (непосредственно при гидратации и твердении цементного камня на рабочих местах в производстве ЖБК) и в процессе эксплуатации бетонных изделий, в частности, в жилых помещениях.

Согласно закону Габера [5, 6], вероятность возникновения отдаленных негативных последствий для здоровья человека прямо пропорциональна концентрации химического вещества c и времени воздействия этого вещества t .

Общепринято считать, что при воздействии малых доз химических загрязняющих веществ зависимость «доза – эффект» имеет линейный беспороговый характер. Тогда её можно представить формулой [6]:

$$r(D_{ch}) = F_{D_{ch}} \cdot c \cdot v \cdot t, \quad (1)$$

где: $r(D_{ch})$ – дополнительный экологический риск как функция от дозы вещества, поступившего в организм человека; D_{ch} – доза химического вещества, мг; $F_{D_{ch}}$ – коэффициент риска, пропорциональный наклону кривой «доза – эффект», который отражает степень возрастания риска с увеличением дозы химического вещества на одну единицу дозы, мг^{-1} ; c – концентрация химического вещества, $\text{мг}/\text{м}^3$; $v = 8,10 \cdot 10^3$ – интенсивность поступления вдыхаемого человеком воздуха, содержащего загрязняющее вещество, $\text{м}^3/\text{год}$; t – время поступления в человеческий организм загрязняющих химических веществ, годы.

В Украине, как и в большинстве стран, входящих в ООН, уровень приемлемого риска r принят 10^{-6} за год, т.е. допускается фиксация ухудшения здоровья 1 человека из миллиона.

Коэффициент риска для неканцерогенных химических веществ принято рассчитывать по формуле:

$$F_{D_{ch}} = \frac{10^{-6}}{\text{ПДК}_{\text{ср}} \cdot v}, \quad (2)$$

где $\text{ПДК}_{\text{ср}}$ – среднесуточная предельно допустимая концентрация, $\text{мг}/\text{м}^3$.

Для аммиака среднесуточная предельно допустимая концентрация $\text{ПДК}_{\text{ср}}$ составляет $0,04 \text{ мг}/\text{м}^3$.

Дальнейшие расчеты оценки экологического риска проводились по формулам (1) и (2).

Оценка экологического риска для работников предприятий ЖБК. Расчет проведем для максимально жестких условий работы. Принимаем следующие параметры нахождения людей под воздействием аммиака, выделяющегося при гидратации и твердении цемента: в день – 8 часов, в год – 11 месяцев, стаж работы – 35 лет. Такой стаж принят, исходя из того, что чаще всего на соответствующих рабочих местах, непосредственно контактирующих с бетоном, на предприятиях ЖБК работают мужчины, причем до самой пенсии.

Экологический риск, полученный после соответствующего расчета, составляет $4,395 \cdot 10^{-9}$ в год.

Таким образом, вероятность возникновения негативных воздействий, приведенная к 1 году экспозиции, при влиянии аммиака в рабочей зоне предприятий ЖБК составляет $4,395 \cdot 10^{-9}$ случаев в год, что значительно меньше уровня приемлемого риска.

Оценка экологического риска для работающих или живущих в помещениях из бетона. Подобная оценка может быть приблизительной, т.к. трудно оценить скорость эмиссии аммиака из цементосодержащих строительных конструкций в каждом конкретном случае. Можно предположить два механизма эмиссии аммиака из бетона: а) выделение аммиака в воздух помещений происходит максимально в начальной стадии и постепенно уменьшается до практически полного выделения аммиака из бетонных конструкций; б) аммиак выделяется с равномерной скоростью на протяжении всего срока службы конструкций. В обоих случаях зависимость количества выделившегося аммиака от времени имеет линейный характер (рис. 1). Сравним экологические риски от эмиссии аммиака для указанных выше механизмов эмиссии.

В первом случае основная масса аммиака выделяется в течение короткого времени, приблизительно 1 час. Такой механизм больше характерен для производственных условий на предприятиях ЖБК. Воздействию подвергаются работники, непосредственно контактирующие с цементосодержащими композициями. Обычно это 5 – 10 человек, работающих на открытом воздухе либо в помещениях, где обеспечена вентиляция

ция воздуха. Если обозначить концентрацию выделяющегося аммиака через C_1 , то экологический риск в соответствии с формулой (1) будет составлять $28,73 \cdot 10^2 \cdot C_1$ случаев негативных последствий воздействия аммиака на человека в год.

Во втором случае предполагается, что аммиак выделяется равномерно в течение длительного време-

ни. Предположим, что человек живет в данном помещении 35 лет (выбрано время, сопоставимое со стажем работы). Концентрацию аммиака обозначим C_2 . Тогда согласно формуле (1) экологический риск составит $8,08 \cdot 10^2 \cdot C_2$ случаев негативных последствий воздействия аммиака на человека в год.

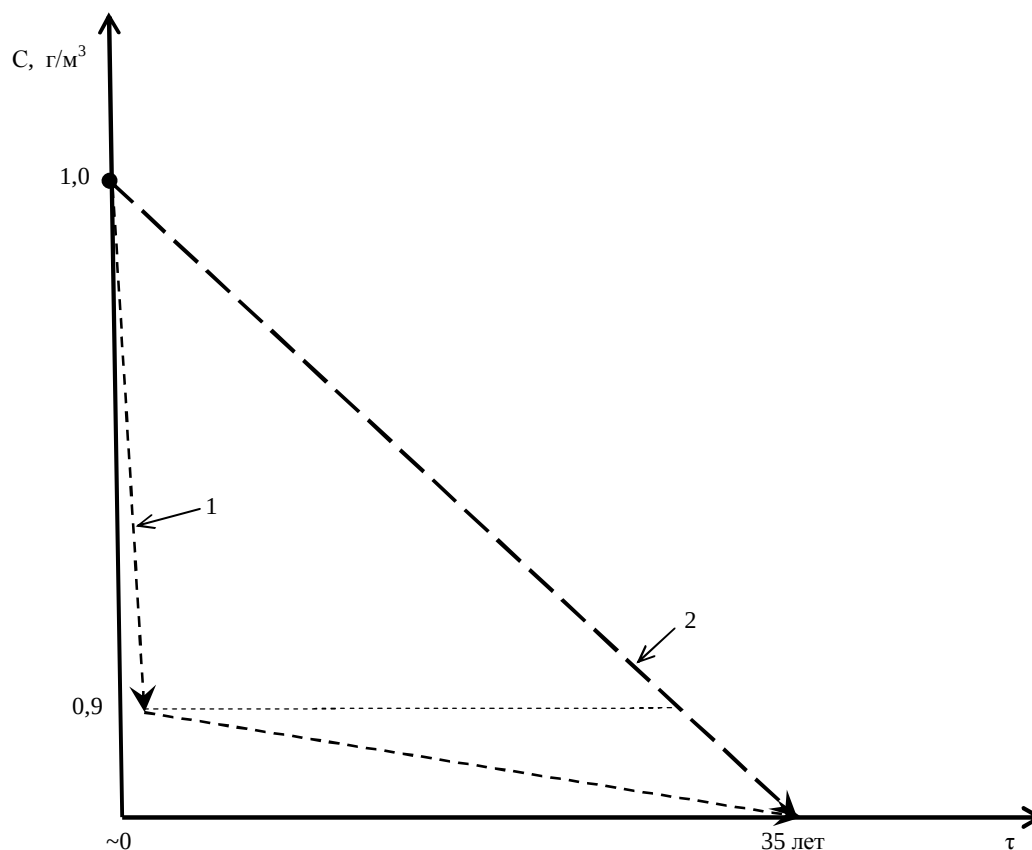


Рис. 1 – Схема механізмів емісії амміака: 1 – емісія амміака максимальна в початковий проміжок часу; 2 – емісія амміака відбувається рівномірно впродовж тривалого часу.

Разницу между концентрациями в первом и втором случаях можно считать незначительной в силу малых количеств выделяющегося аммиака.

Поэтому можно сопоставить значения рисков.

Соотношение оценочных величин экологических рисков негативного воздействия аммиака на человека в жилых помещениях из бетонных конструкций составляет 3,56 раз.

Таким образом, оценка рисков от эмиссии аммиака при гидратации, твердении и эксплуатации цементосодержащих композиций и изделий из них показала, что в случае максимального выделения аммиака на начальных стадиях производственного процесса вероятность возникновения негативных последствий от воздействия аммиака на работников ЖБК выше в 3,5 раза, чем при нахождении человека в помещениях из цементосодержащих конструкций. Однако, риск на ЖБК является устранимым, а риск для людей в поме-

щениях – неустраняемый. В то же время, при оценке экологического риска от эмиссии аммиака для работников предприятий ЖБК за длительный период работы в таких условиях расчетом установлено, что экологический риск от негативного воздействия не превышает уровня приемлемого риска. Кроме того, в необходимых случаях на ЖБК легко может быть организована местная вентиляция рабочих мест.

Список литературы

1. Sivkov S. P., Kudysheva I. C. Ammonia emission from cement concretes. FIB-Sammlung von Beiträgen, Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 2015, Band 2, pp. 973 – 977.
2. Шабанова Г. М. Влияние добавки азотнокислого кальция на эмиссию аммиака из цементного камня / [Г. Н. Шабанова, С. М. Логвинков, Т. В. Школьников, В. Н. Шумейко] // Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту. – Х.: УкрДУЗТ, 2016. – Вип. 162. – С. 189 – 201.

3. Шиманов В. Н. Проблема эмиссии аммиака из железобетонных конструкций [Электронный ресурс] / В. Н. Шиманов // Современные проблемы науки и образования, 2012. – № 5. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/105-7025>.
4. Bai Z., Dong Y., Wang Z., Zhu T. Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure. *Environment International*, 2006, Vol. 32, No 3, pp. 303 – 311.
5. Ваганов П. А. Экологические риски / П. А. Ваганов, Им. Ман-Сунг. – С-Пб.: Изд-во С-ПбГУ, 2001. – 152 с.
6. Коваленко Г. Д. Оценка экологического риска при сжигании каменного угля на тепловых электростанциях Украины / Г. Д. Коваленко, А. В. Хабарова // Ядерная энергетика та до-вкілля, 2015. – № 1(5). – С. 63 – 68.
3. Zbirnik naukovikh prats' Ukraïns'kogo derzhavnogo universitetu zaliznichnogo transportu [Collected scientific works of Ukrainian State University of Railway]. – Kharkiv, UkrDUZT Publ., 2016, No. 162, pp. 189 – 201.
3. Shimanov V. N. Problema emissii ammiaka iz zhelezobetonnykh konstruktсий [The problem of emission of ammonia from concrete structures]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2012, No 5. Available at: <http://www.science-education.ru/105-7025>.
4. Bai Z., Dong Y., Wang Z., Zhu T. Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure. *Environment International*, 2006, Vol. 32, No 3, pp. 303 – 311.
5. Vaganov P. A., Im. Man-Sung. *Ekologicheskie riski* [Environmental risks]. San-Peterburg, San-Peterburgskiy gosudarstvennyy universitet Publ., 2001, 152 p.
6. Kovalenko G. D., Khabarova A. V. Assessment of Environmental Risk to the Public at Combustion of Coal at Thermal Power Plants in Ukraine. *Nuclear Energy and the Environment*, 2015, No.1 (5), pp. 63 – 68.

References (transliterated)

Поступила (received) 15.11.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Порівняльний аналіз екологічних ризиків від емісії аміаку при виробництві та експлуатації бетонних виробів / С. М. Логвінков, Г. С. Попенко, Г. М. Шабанова, В. М. Шумейко // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 48 (1269). – С. 58 – 62. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Сравнительный анализ экологических рисков от эмиссии аммиака при производстве и эксплуатации бетонных изделий / С. М. Логвинков, Г. С. Попенко, Г. Н. Шабанова, В. Н. Шумейко // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 48 (1269). – С. 58 – 62. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Comparative environment risk analysis from ammonia emission in manufacture and operation of concrete items / S. M. Logvinkov, G. S. Popenko, G. N. Shabanova, V. N. Shumejko // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2017. – No 48 (1269). – P. 58 – 62. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Логвінков Сергій Михайлович – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, професор кафедри природоохоронних технологій, 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, профессор кафедры природоохранных технологий, 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, Professor at the Department of Environmental Technologies, Ecology and Safety of Life; tel: (057)758-77-08; e-mail: Sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua

Попенко Галина Степанівна – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, доцент кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності; тел.: (057)758-77-08; e-mail: galina.pgs@gmail.com

Попенко Галина Степановна – кандидат технических наук, доцент, Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеця, доцент кафедры природоохранных технологий, экологии и безопасности жизнедеятельности; тел.: (057)758-77-08; e-mail: galina.pgs@gmail.com

Popenko Galina Stepanovna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, Simon Kyznets Kharkov National University of Economics, Associate Professor at the Department of Environmental Technologies, Ecology and Safety of Life; tel: (057)758-77-08; e-mail: galina.pgs@gmail.com

Шабанова Галина Миколаївна – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор 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», профессор 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”, Professor at the Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057)707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

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 Вита 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

УДК 678.652 : 66.022.32

Т. Э. РЫМАР

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕКЛЯНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Отримання блокових теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла з високими показниками міцності і низькими щільністю і теплопровідністю можливо лише при ретельному підборі компонентів суміші. Одним з основних компонентів при отриманні піноматеріалів є поверхнево-активна речовина, що забезпечує рівномірний розподіл газоутворюючого агента і наповнювача в обсязі композиції, і підвищує стійкість піни. Тому представлено у даній роботі вивчення впливу поверхнево-активних речовин на властивості рідкоскляних теплоізоляційних матеріалів є досить актуальним.

Ключові слова: рідкоскляні теплоізоляційні матеріали, поверхнево-активна речовина, щільність, водопоглинання, сорбційна вологість, межа міцності при вигині і стиску.

Получение блочных теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла с высокими прочностными показателями и низкими плотностью и теплопроводностью возможно лишь при тщательном подборе компонентов смеси. Одним из основных компонентов при получении пеноматериалов является поверхностно-активное вещество, обеспечивающее равномерное распределение газообразующего агента и наполнителя в объеме композиции, и повышающее устойчивость пены. Поэтому представленное в данной работе изучение влияния поверхностно-активных веществ на свойства жидкостекляных теплоизоляционных материалов является достаточно актуальным.

Ключевые слова: жидкостекляные теплоизоляционные материалы, поверхностно-активное вещество, плотность, водопоглощение, сорбционная влажность, предел прочности при изгибе и сжатии.

Thermal insulation materials based on liquid glass are of great interest for modern construction. Obtaining block heat-insulating materials with high strength characteristics and low density and thermal conductivity is possible only with careful selection of the components mixture and analysis of all possible nuances in swelling of the liquid-glass composition when processed by temperature or microwave radiation. One of the main components in the production foam materials is a surfactant, which ensures a uniform distribution of the blowing agent and filler in the volume of the composition, and increases the stability of the foam. The role of surfactants in obtaining liquid-glass thermal insulation materials is very important, since without them it is impossible to obtain a structurally homogeneous block with low density and thermal conductivity in combination with high strength. Surfactants help to synchronize the rates of gas formation and solidification of the composition and to achieve its stability until the system acquires a viscosity at which its deformation no longer occurs. Therefore, the study of the effect surfactants on the properties of liquid-glass heat-insulating materials presented in this study is quite relevant.

Keywords: liquid-glass insulating materials, surfactant, density, water absorption, sorption humidity, bending and compression strength.

© Т. Э. Рымар, 2017

Введение. Теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла представляют большой интерес для современного строительства. Так, они имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными органическими пеноматериалами:

1. Высокая экологичность – отсутствие деполимеризации материала и выделения токсичных веществ в атмосферу.

2. Практически не подвергаются окислению, так как материал состоит из высших оксидов кремния.

3. Долговечность – минеральная основа долговечней синтетической органической.

4. Негорючесть материала обусловлена наличием неокисляющихся компонентов.

5. Практически недеформируемые, имеют достаточно высокую прочность для своей плотности.

6. Стойкость к биологическому воздействию особенно важна при использовании вспененных материалов в замкнутом неветилируемом пространстве кровли, стен, цоколя и фундамента. Отсутствие органики позволяет гарантированно избежать ситуаций, связанных с разрушением и деструкцией теплоизоляционного материала под влиянием биологически активной среды [1].

Производство теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла может осуществляться по технологии холодного и горячего вспенивания. Недостатком технологий горячего вспенивания силикатов щелочных металлов является чрезвычайная сложность получения пеноматериалов в плитной форме вследствие плохого прогрева внутренних слоев плиты из-за низкой теплопроводности вспучившихся наружных слоев [2]. Именно поэтому изготовление блочных материалов на основе гранулированного наполнителя и жидкостекольного связующего предлагается проводить в СВЧ-установке. Пути применения СВЧ-технологии в производстве теплоизоляционных материалов объединены одним общим пунктом – возможностью объемного прогрева слоя материала и сокращения энергозатрат на производство, что послужило определяющим фактом при выборе технологии получения материалов, исследуемых в данной работе [3].

Целью работы является изучение влияния поверхностно-активных веществ на свойства жидкостекольных теплоизоляционных материалов, так как получение блочных теплоизоляционных материалов с высокими прочностными показателями и низкими плотностью и теплопроводностью возможно лишь при тщательном подборе компонентов смеси и анализе всех возможных нюансов вспучивания жидкостекольной композиции (ЖСК) при обработке температурой или микроволновым излучением.

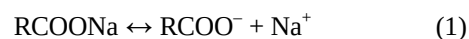
Изложение основного материала. Для получения однородной и воспроизводимой структуры в состав композиций при получении вспученных теплоизоляционных материалов вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ), обеспечивающие равномерное распределение газообразующего агента и наполнителя в объеме композиции, и повышающие устойчивость пены.

К факторам, которые влияют на стабильность водно-воздушных пен, относятся: высокая поверхностная вязкость; миграция молекул ПАВ, захватывающих гидрофильными группами водную фазу к участкам пленки пены с меньшей толщиной; высокая эластичность пленки пены, обусловленная величиной когезии молекул ПАВ на границе раздела фаз. Эффективность стабилизатора определяется способностью к образованию структурно-механического барьера; наличием в молекуле ПАВ ярко выраженных гидрофильной и гидрофобной части, препятствующих ее переходу в ту или иную фазу; возможностью взаимодействия молекул ПАВ, ограничивающая свободу их передвижения по границе раздела фаз.

Для каждого вида полимерной композиции существует оптимальная концентрация ПАВ, ниже которой влияние ПАВ незначительно, а выше – приводит к появлению пластифицирующего эффекта, и кроме того нарушается синхронность скоростей вспенивания и отверждения полимерной композиции.

К ПАВ относятся вещества, способные адсорбироваться на поверхностях раздела фаз и приводящие к снижению поверхностного натяжения. ПАВ – это органические соединения, молекулы которых имеют дифильный характер, т.е. состоят из полярной (гидрофильной) группы и неполярного (гидрофобного) углеводородного радикала. Такие вещества поверхностно-активны на границах раздела «газ-жидкость». По своей химической природе ПАВ делятся на четыре группы:

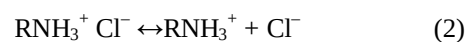
1. **Анионактивные** – диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активных ионов (анионов):



К ним относятся соли карбоновых кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, фосфаты и др.

Например: лаурилсульфат, алкилсульфат натрия, сульфонол – НП-1.

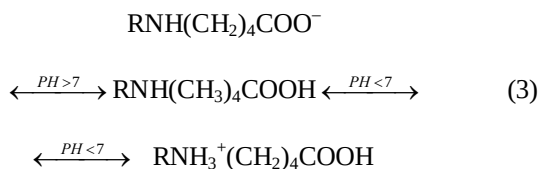
2. **Катионактивные** – диссоциируют в воде с образованием ионов (катионов):



К ним относятся соли органических оснований,

соли первичных вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов.

3. **Амфолитные** – содержат две функциональные группы, одна из которых имеет кислый, вторая основной характер, например, карбоксильную и аминную группы. В зависимости от pH среды амфолитные ПАВ обладают либо анионактивными, либо катионактивными свойствами:



4. **Неионогенные** – взаимодействуя с водой, не образуют ионов. К ним относятся полисилаксан-полиоксиалкиленовые блок-сополимеры – так называемые Si – ПАВ различного состава. В Si – ПАВ гидрофобная часть состоит из полисилоксанового блока, а гидрофильная – обычно из сополимеров этиленоксида и пропиленоксида.

КЭП-1: $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ – блок-сополимер;

КЭП-2: $(\text{CH}_3)_3 - \text{Si} - \text{Si} - \text{Si} - (\text{CH}_3)_3$.

К неионогенным относятся ОП-7, ОП-10 и многие другие ПАВ [4].

Для ЖСК применяются в основном неионогенные ПАВ. В данном исследовании использовали только ПАВ марки ОП-10 (оксиэтилированный алкилфенол), так как данное вещество обладает более высоким поверхностным натяжением (0,037 нм по сравнению с 0,035 нм для ОП-7), характеризуется доступностью и дешевизной, а так же хорошей совместимостью с жидким стеклом.

ОП-10 представляет собой светлую маслообразную жидкость или пасту.

Цвет ОП-10 варьируется от светло-желтого до светло-коричневого.

ОП-10 относится к неионогенным поверхностно-активным веществам. ОП-10 хорошо растворяется в воде, имеет слабый запах и слабощелочную реакцию.

Получают ОП-10 путем обработки моно- и диалкилфенолов окисью этилена.

Высокая стабилизирующая способность ОП-10 связана с большей длиной оксиэтиленовой цепи $\text{RC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (количество звеньев $n = 10 - 12$), способной к образованию структурно-механического барьера, а также небольшой подвижностью его молекул на границе раздела фаз из-за наличия бензольного кольца.

При увеличении концентрации ПАВ в растворе стабильность пен, как правило, повышается, достигая

максимального значения при критической концентрации мицеллообразования, затем стабильность снижается.

Рост устойчивости пен с увеличением ПАВ до определенного предела соответствует насыщению адсорбционного слоя.

Это можно объяснить эффектом Марангони-Гиббса, заключающемся в том, что при увеличении концентрации ПАВ выше определенного барьера наблюдается истечение жидкости из «треугольника Плато», приводящее к схлопыванию пузырьков пены [2].

Влияние температуры на устойчивость пен сложно и связано с протеканием ряда конкурирующих процессов. Так, при повышении температуры увеличивается испарение растворителя и пенообразующего вещества и в зависимости от концентрации пенообразователя и его строения устойчивость пены может возрастать или снижаться.

При повышении температуры: уменьшается адсорбция ПАВ, что может привести к снижению стабильности пены, и одновременно улучшается растворимость пенообразователя, что способствует увеличению устойчивости пены; усиливаются тепловые колебания адсорбированных молекул, вследствие чего механическая прочность поверхностного слоя, образованного молекулами пенообразователя, ослабляется, причем вязкость пенообразующего раствора снижается и соответственно увеличивается скорость истечения жидкости из пены, а также изменяются условия гидратации полярных групп пенообразователя; устойчивость гидратных слоев снижается, что вызывает уменьшение устойчивости пены [5].

Исходя из этих факторов, низкотемпературное вспучивание ЖС-материалов под воздействием МВ-излучения может свести в минимум влияние конкурирующих процессов во время пенообразования, и при этом есть большая вероятность получить стабильно структурный материал.

Результаты исследований. Для оценки влияния ПАВ на свойства жидкостекольных теплоизоляционных материалов были определены такие свойства как: плотность, водопоглощение, сорбционная влажность, предел прочности при изгибе и сжатии.

Данные свойства были определены в соответствии с ГОСТ 17177-94 «Материалы строительные теплоизоляционные».

Влияние количества ОП-10 на плотность блочного теплоизоляционного материала отражено на рисунке 1.

Как видно на графике, оптимальным количеством ОП-10 является 2 масс. ч., в этом случае плотность составляет 230 кг/м³.

Данное количество ПАВ оказывает стабилизирующее действие на пену, образуя структурно-механический барьер между порами, и, как следствие, предотвращает разрушение этих барьеров и объединение пор.

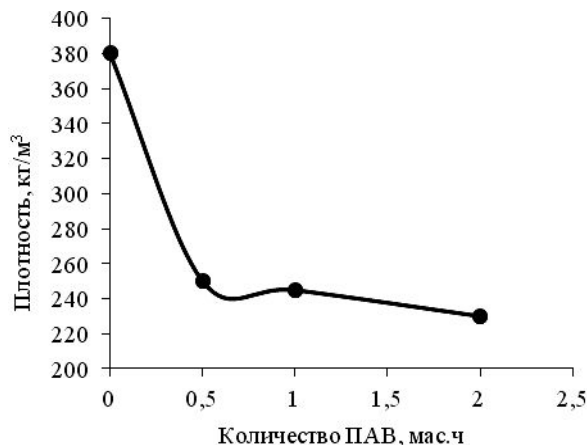


Рис. 1 – Влияние количества ОП-10 на плотность блочного теплоизоляционного материала

Дальнейшее увеличение количества ОП-10 в жидкостекольной смеси более 2 масс. ч. приводит к пластифицированию ЖСК, и полученный материал наряду с низкой плотностью будет обладать неудовлетворительными прочностными показателями. Влияние твердой фазы материала на устойчивость пены в большей степени может проявляться при низкой концентрации ПАВ (менее 2 масс. ч., как показали эксперименты) вследствие адсорбции ПАВ частицами твердого вещества, приводящей к повышению поверхностного натяжения раствора.

Влияние количества ОП-10 на водопоглощение и сорбционную влажность блочного теплоизоляционного материала отражено на рисунке 2 и на рисунке 3.

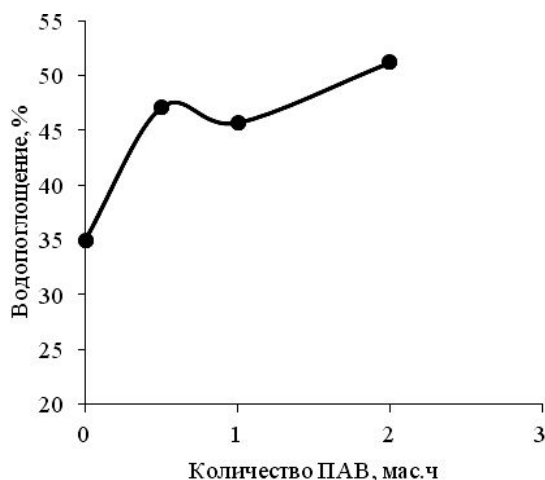


Рис. 2 – Влияние количества ОП-10 на водопоглощение блочного теплоизоляционного материала

Исходя из рисунков 2 и 3 можно сделать вывод, что образцы, в ЖСК которых отсутствует ОП-10, имеют более низкие показатели водопоглощения и сорбционной влажности и составляют 35 % и 4,3 % соответственно по причине не устойчивости пены (и высокой плотности материала), что привело к ее оседанию и уменьшению газовой фазы в материале.

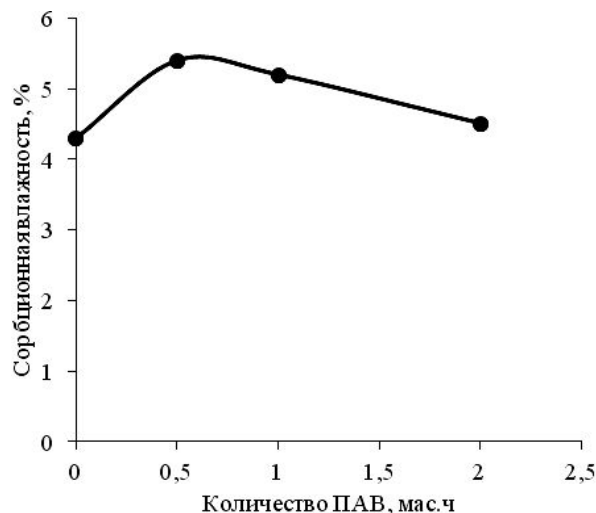


Рис. 3 – Влияние количества ОП-10 на сорбционную влажность блочного теплоизоляционного материала

Применение ПАВ дает эффект образования механического барьера в материале, препятствующего разрушению межпоровых стенок и снижению количества пустот в материале.

Именно поэтому с увеличением содержания ПАВ наблюдается снижение гигроскопичности материала.

Влияние количества ОП-10 на предел прочности при изгибе и сжатии блочного теплоизоляционного материала отражено на рисунке 4 и на рисунке 5.

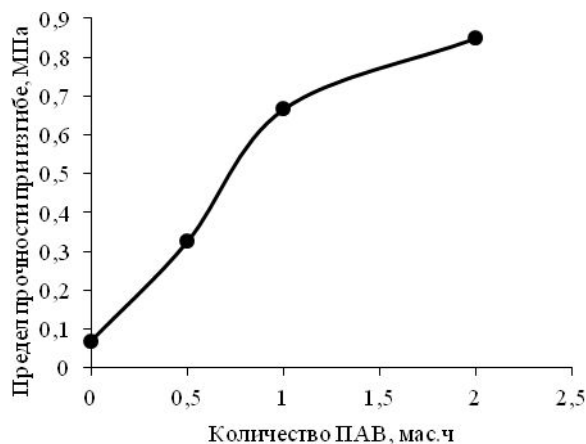


Рис. 4 – Влияние количества ОП-10 на предел прочности при изгибе блочного теплоизоляционного материала

Как видно из данных рисунка 4 и рисунка 5, при 0,5 масс. ч. ОП-10 прочность при сжатии составляет 0,245 МПа, а при изгибе 0,326 МПа.

Увеличение ПАВ до 2 масс. ч. приводит к повышению прочности материала на сжатие до 0,642 МПа и при изгибе 0,85 МПа, вследствие образования более упорядоченной и мелкоячеистой структуры за счет плотной упаковки мелких пор и увеличения устойчивости пены.

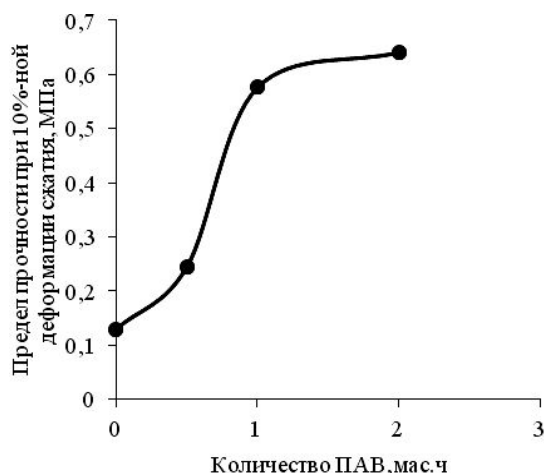


Рис. 5 – Влияние количества ОП-10 на предел прочности на сжатие блочного теплоизоляционного материала

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что оптимальным количеством ОП-10 является 2 масс. ч.

При таком содержании ПАВ в ЖСК полученные теплоизоляционные материалы обладают свойствами, приведенными в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства жидкостеклольных теплоизоляционных материалов

Наименование показателя	Значение показателя
Количество ПАВ, масс. ч.	2
Плотность, кг/м ³	230
Водопоглощение, %	51,2
Сорбционная влажность, %	4,51
Предел прочности при изгибе, МПа	0,85
Предел прочности при 10 %-ной деформации сжатия, МПа	0,642

На рисунке 6 приведена структура материала, содержащего различное количество ПАВ.

Если сравнивать образцы, изображенные на рисунке 6; при вспучивании которых использовали ПАВ в количестве 1 и 2 масс. ч., то очевидно, что более стабилен материал на рисунке 6, б.

При содержании ОП-10 1 масс. ч. энергия межпорового барьера недостаточно высока, чтобы создать прочный каркас, и происходит диффузия паров и газов через межпоровые стенки, при этом пена разрушается.

Содержание ПАВ в количестве 2 масс. ч. способствует образованию прочных адсорбционных слоев с минимальным количеством сквозных пустот.

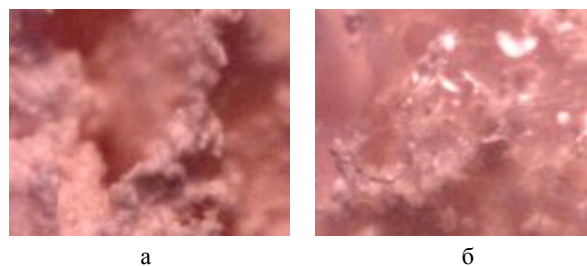


Рис. 6 – Структура материала, содержащего различное количество ОП-10 (×60): а – 1 масс. ч. ; б – 2 масс. ч.

Выводы.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что роль ПАВ при получении жидкостеклольных теплоизоляционных материалов очень важна, так как без них невозможно получить структурно-однородный блок с низкими показателями плотности и теплопроводности в сочетании с высокой прочностью.

ПАВ помогают синхронизировать скорости газообразования и отверждения композиции и добиться ее стабильности до приобретения системой вязкости, при которой уже не наступает ее деформирование.

Применение в качестве ПАВ ОП-10, позволяет получить блочные жидкостеклольные теплоизоляционные материалы конструкционного назначения, так как их прочность достигает 0,85 МПа.

Список литературы

1. Щербак А. С. Исследование свойств современных теплоизоляционных материалов / А. С. Щербак // Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна. – 2013. – Вип. 2. – С. 136 – 143.
2. Малявский Н. И. Щелочно-силикатный утеплитель. Свойства и химические основы производства / Н. И. Малявский // Российский химический журнал. – 2003. – Том XLVII, № 4. – С. 39 – 45.
3. Kharkovsky S., Akay M. F., Hasar U. C., Atis C. D. Measurement and Monitoring of Microwave Reflection and Transmission Properties of Cement-Based Specimens. *Transactions on instrumentation and measurement*, 2002, Vol. 51, No. 6, pp. 1210 – 1218.
4. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге; под науч. ред. Л. П. Зайченко. – С.-Пб.: Профессия. 2005. – 240 с.
5. Морозов А. П. Пенобетоны и другие теплоизоляционные материалы / А. П. Морозов. – Магнитогорск. – 2008. – 103 с. – Режим доступа: <http://elima.ru/books/index.php?id=1589>

References (transliterated)

1. Shherbak A. S. Y`ssledovany`e svojstv sovremennykh teploizolyacionnykh materialov [Investigation of the properties of modern insulating materials]. *Nauka ta progres transportu. Visnyk Dni*

- propetrovskogo nacional'nogo universitetu zaliznichnogo transportu imeni akademika V. Lazaryana, 2013, Vol. 2, pp. 136 – 143.
2. Maljavskij N. I. Shhelочно-silikatnyj uteplitel'. Svojstva i himicheskie osnovy proizvodstva [Alkaline-silicate insulation. Properties and chemical bases of production]. *Rossiiskij himicheskij zhurnal*, 2003, Vol. XLVII, No. 4, pp. 39 – 45.
 3. Kharkovsky S., Akay, M. F., Hasar, U. C., Atis, C. D. Measurement and Monitoring of Microwave Reflection and Transmission Properties of Cement-Based Specimens. *Transactions on instrumentation and measurement*, 2002, Vol. 51, No. 6, 1210 – 1218.
 4. Lange K. R. Poverxnostno-aktivnye veshhestva. Sintez, svojstva, analiz, primenenie. [Surface-active substances. Synthesis, properties, analysis, application]. Pod nauch. red. L. P. Zajchenko. S-Pb., Professy'ya Publ., 2005, 240 p.
 5. Morozov A. P. Penobeton i drugie teploizoljacionnye materialy [Foam concrete and other heat-insulating materials]. Magnitogorsk, 2008, 103 p., available at: <http://elima.ru/books/index.php?id=1589>
- Поступила (received) 08.11.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Вивчення впливу поверхнево-активних речовин на властивості рідкоскляних теплоізоляційних матеріалів / Т. Э. Рымар // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 48 (1269). – С. 62 – 67. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Изучение влияния поверхностно-активных веществ на свойства жидкостекляных теплоизоляционных материалов / Т. Э. Рымар // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 48 (1269). – С. 62 – 67. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Study the effect of surfactant on the properties of liquid-glass insulating materials / T. E. Rymar // Bulletin of NTU “KhPI”, Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No. 48 (1269). – P. 62 – 67. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Римар Тетяна Ернстівна – кандидат технічних наук, доцент, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, доцент кафедри «Хімічна інженерія та екологія», тел.: (050)1521443, e-mail: tania_19_07@rambler.ru.

Рымар Татьяна Эрнстовна – кандидат технических наук, доцент, Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля, доцент кафедры «Химическая инженерия и экология», тел.: (050)1521443, e-mail: tania_19_07@rambler.ru.

Rymar Tatyana Ernstovna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Associate Professor the Department of Chemical Engineering and Ecology, tel.: (050)1521443, e-mail: tania_19_07@rambler.ru.

УДК 661.842

Є. О. МИХАЙЛОВА, М. О. МОРОЗ, О. Л. СІНЧЕСКУЛ

ХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ РІЗНИХ КРИСТАЛІЧНИХ МОДИФІКАЦІЙ

Досліджено процес осадження карбонату кальцію з рідинних відходів содових виробництв. Встановлено, що за різних технологічних умов утворюється осад CaCO_3 з різним вмістом кальциту, ватериту та арагоніту. Визначено параметри процесу, що дозволяють одержати продукт з максимально можливим вмістом кальциту, який є найбільш стійною кристалічною модифікацією. Це впливатиме на властивості хімічно осадженого карбонату кальцію як наповнювача.

Ключові слова: карбонат кальцію, кальцит, арагоніт, ватерит, хімічне осадження.

Исследован процесс осаждения карбоната кальция из жидкостных отходов содового производства. Установлено, что при различных технологических условиях образуется осадок CaCO_3 с разным содержанием кальцита, ватерита и арагонита. Определены параметры процесса, позволяющие получить продукт с максимально возможным содержанием кальцита, который является наиболее устойчивой кристаллической модификацией. Это будет влиять на свойства химически осажженного карбоната кальция в качестве наполнителя.

Ключевые слова: карбонат кальция, кальцит, арагонит, ватерит, химическое осаждение.

The general characteristic of calcium carbonate, which is widely used as filler in the creation of various composite materials, is given. The state of manufacture of the product in Ukraine is analyzed. The advantages of chemically precipitated CaCO_3 in comparison with the natural crushed material are shown. It is suggested to use liquid waste of soda production as a raw material for obtaining a synthetic product. The methods of experimental studies of the calcium carbonate deposition process and laboratory analysis of the resulting precipitate and mother liquor are described. It was determined that according to different technological conditions a precipitate of CaCO_3 with different content of calcite, vaterite and aragonite is formed. The parameters of the process, that allows getting the product with the maximum possible content of calcite, which is the most stable crystalline modification, are determined. This will affect the properties of chemically precipitated calcium carbonate as filler and will allow it to be used directly in the manufacture of paper, rubber and plastics.

Keywords: calcium carbonate, calcite, aragonite, vaterite, chemical precipitation.

Вступ. Карбонат кальцію (CaCO_3) – найпоширеніший карбонатний наповнювач, що використовується в світовому промисловому виробництві. Основною сферою його споживання є виробництво пластмас, лакофарбових матеріалів, паперу, скла, сухих будівельних сумішей, кераміки, гумотехнічних виробів, металургійної продукції, харчів, фармацевтичних засобів, сільське господарство тощо. Широке застосування карбонату кальцію як наповнювача різноманітних композиційних матеріалів пояснюється його цінними властивостями, а саме: нетоксичністю, нешкідливістю, відсутністю запаху, білим кольором і низьким показником заломлення, низькою твердістю, широким інтервалом розмірів частинок, легкістю розподілення частинок наповнювача в більшості полімерів, здатністю нейтралізувати кислоти й надавати вторинний стабілізуючий ефект, зменшувати усадку при формуванні й затвердінні, стабільністю властивостей у широкому інтервалі температур [1].

Відповідно до DIN № 55918 у виробництві застосовуються дві основні форми карбонату кальцію, які ідентичні за своїм хімічним складом, але відрізняються способом отримання – природний і хімічно осаджений. Природний карбонат кальцію видобувають з надр землі та обробляють певним способом. Він поділяється на крейду (мінерал осадової породи, слабо ущільнений, біогенного походження) та кальцит (ма-

мур) (щільно зцементована крейда, що зазнала перекристалізацію під впливом високих тиску і температур). Хімічно осаджений карбонат кальцію – це синтетичний продукт, який виробляється в промисловості, переважно, за допомогою процесу карбонізації.

Аналіз стану питання. Карбонат кальцію на основі природної осадової крейди широко застосовується на вітчизняних підприємствах через значні запаси й велику кількість крейдяних кар'єрів в Україні. До 40 % потреби внутрішнього ринку задовольняють наступні виробниками природної крейди: ПрАТ «Суми-агропромбуд», ПрАТ «Слов'янський крейдо-вапняний завод», ПрАТ «Новгород-Сіверський завод будівельних матеріалів», ПрАТ «Волчегрівський кар'єр», що випускають мелену та тонкодисперсну крейду [2].

Поклади кальцитів метаморфічного походження, порівняно з покладами осадової крейди в Україні, є незначними. Тому більше 60 % карбонату кальцію, що використовується як наповнювач композиційних матеріалів, імпортується за рахунок поставок мікрокальциту. Основними постачальниками виступають турецькі виробники – Omyacarb, AnaCarb, Normal. Значне використання мікрокальциту пояснюється такими його властивостями як висока атмосферостійкість, високий коефіцієнт відбиття, низька гідрофільність, добра сумісність з пігментами, низька потреба зв'язуючого. Крім того, кальцит, отриманий подрібненням марму-

ру, має високу чистоту і, на відміну від інших природних карбонатів кальцію, не містить карбонату магнію [3]. Таким чином, природна крейда поки не може конкурувати з мікрокальцитом в тих галузях, де зазначені властивості наповнювачів найбільш критичні, а саме, у виробництві віконного профілю, панелей, шпалер, ливарних виробів з поліпропілену, концентратів барвників.

Застосування хімічно осадженого карбонату кальцію менш широке, ніж використання природної крейди, однак за рахунок зростання якісних показників (вмісту CaCO_3 , білизни, дисперсності) його частка в споживанні постійно збільшується. Найбільший приріст спостерігається у виробництві паперу, пластмас і гумотехнічних виробів, що відповідає приблизно 60 % споживання. Інші 40 % пов'язані з сектором виробництва побутової хімії та косметики. В Україні лідирує продукт, який виробляється ТОВ «Реактив» (м. Слов'янськ), що утримує 64 % ринку. Інші потреби покриваються за рахунок імпорту продукції компанії Solvay та інших постачальників.

Проведені дослідження фізико-хімічних властивостей карбонатів кальцію вітчизняних та закордонних виробників показали, що хімічно осаджений карбонат кальцію ТОВ «Реактив» має високі показники відносно питомої поверхні, поруватості та адсорбційної здатності [4]. Крім того, покриття на його основі мають значно вищу білизну й нижчу жовтизну порівняно з природною осадовою крейдою, що пояснюється вищою білизною хімічно осадженого карбонату кальцію у вихідному стані та меншою кількістю фарбувальних домішок (оксидів заліза, титану тощо) [5].

Треба відмітити, що в складі хімічно осадженого карбонату кальцію вітчизняного виробництва переважає кристалічна модифікація – арагоніт. За розподілом зв'язків $\text{Ca} - \text{O}$ кальцит і арагоніт значно відрізняються. Арагоніт має більш високу густину і твердість за рахунок гексагонального пакування атомів, але розташування групи CO_3^{2-} відносно атомів кальцію робить його менш стійким до хімічного і термічного впливів, в порівнянні з кальцитом [4].

Мета роботи. Отже, розвиток виробництва хімічно осадженого карбонату кальцію з високими показниками якості має значні перспективи в Україні.

А можливість отримання синтетичного продукту у формі кристалів кальциту сприятиме розширенню сфери його споживання. Таким чином, метою наукової роботи є дослідження умов осадження, що дозволять одержати карбонат кальцію різних кристалічних модифікацій, зокрема у вигляді кристалів кальциту.

Теоретична частина. Карбонат кальцію – це по-

ліморфна речовина, яка практично не розчиняється у воді. Безводний CaCO_3 існує у вигляді трьох кристалічних модифікацій: кальциту, арагоніту та ватериту.

Кальцит – це стійкий за звичайних умов різновид CaCO_3 .

Кристали кальциту мають форму ромбоєдрів із гексагональною решіткою з просторовою групою $R3c$ ($a = b = 4,990 \text{ \AA}$, $c = 17,061 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Густина кристалів – $2,710 \text{ г/см}^3$ (293 К) [6].

Арагоніт ($\lambda\text{-CaCO}_3$) – являє собою термодинамічно нестійку за звичайних умов модифікацію CaCO_3 . Кристали арагоніту зазвичай мають голчасту форму з ромбічною решіткою з просторовою групою $Pmnc$ ($a = 4,960 \text{ \AA}$, $b = 7,964 \text{ \AA}$, $c = 5,738 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Густина $2,947 \text{ г/см}^3$ (298 К) [6]. За умов підвищених температур арагоніт достатньо швидко перетворюється у кальцит.

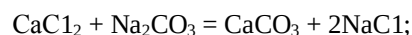
Ватерит ($\mu\text{-CaCO}_3$) – найменш стійка форма CaCO_3 . Утворює кристали з гексагональною решіткою з просторовою групою $P63$ ($a = b = 4,13 \text{ \AA}$, $c = 8,48 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$), густиною $2,540 \text{ г/см}^3$ (293 К) [6]. З розчинів ватерит випадає у вигляді сферолітів, які не мають правильного ограновування. Поступово зі швидкістю, яка підвищується із зростанням температури, ватерит перетворюється в арагоніт, а деколи в кальцит.

Отримати карбонат кальцію з необхідними властивостями можливо, якщо процес осадження проводити з чистих розчинів, які містять добре розчинні солі кальцію. З цієї точки зору значний інтерес представляє одержання хімічно осадженого CaCO_3 на базі відходів содової галузі.

Авторами як сировину пропонується використовувати освітлену дістільлерну рідину виробництва кальцинованої соди, що містить $120 - 180 \text{ г/дм}^3$ хлоридів кальцію і натрію, і надлишковий маточний розчин виробництва очищеного гідрокарбонату натрію (харчової соди), до складу якого входять до 150 г/дм^3 карбонатних та гідрокарбонатних іонів.

Ці обидва розчини не знаходять подальшого використання в циклі відповідних виробництв і перекачуються у великі земляні відстійники-накопичувачі – так звані «білі моря», або скидаються до природних водоймищ, створюючи екологічну небезпеку [7].

Експериментальна частина. Якісний склад освітленої дистильованої рідини і надлишкового маточного розчину дає змогу отримати карбонат кальцію відповідно хімічним рівнянням:



У лабораторних умовах було проведено експериментальні дослідження, спрямовані на визначення параметрів процесу осадження карбонату кальцію, які дозволяють отримати продукт, що відповідає сучасним вимогам до даного виду наповнювачів.

Осадження карбонату кальцію відбувалося в реакторі-осаджувачі, до якого у відповідній послідовності подавали вихідні розчини (введення надлишкового маточного розчину в освітлену дистилерну рідину, введення дистилерної рідини до надлишкового маточного розчину, одночасне змішування розчинів).

Процес проводили в заданому температурному режимі (323 – 363 К) при постійному перемішуванні реакційної суміші ($Re = 16\,000$). Час процесу утворення осаду карбонату кальцію становив від 1 до 10 хв.

Одержаний осад CaCO_3 відокремлювали від маточного розчину на вакуум-фільтрі, відмивали дистильованою водою від іонів хлору і висушували до постійної ваги. Далі зразки осадженого карбонату кальцію піддавали різним видам аналізів для встановлення його кристалографічної структури.

Отриманий після фільтрації маточний розчин аналізували на залишковий вміст іонів кальцію для визначення ступеню його осадження.

Для з'ясування механізму осадження карбонату кальцію у процесі проведення досліджень було вивчено залежність фазового складу отриманих зразків CaCO_3 від основних технологічних параметрів процесу.

Фазовий аналіз дослідних зразків карбонату кальцію виконували методом рентгенівської дифрактометрії. Зйомки відбувалися на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 у випромінюванні залізного аноду при фокусуванні за Бреггом-Брентано. Дифракційна картина реєструвалася по крапково з автоматичним скануванням лічильника через $0,1^\circ$ і набором імпульсів у кожній крапці протягом 10 сек. Розшифровку отриманих дифрактограм здійснювали за допомогою даних картотеки ASTM. Точність встановлення певної фази складає від 2 до 5 %.

Залежність між розмірами і геометричною формою кристалів та основними характеристиками осадів карбонату кальцію визначали шляхом проведення мікроскопічного аналізу при використанні оптичного мікроскопу МИК-8.

Кінетика осадження кристалічних фаз карбонату кальцію вивчалася шляхом встановлення залежності ступеня осадження окремої фази CaCO_3 від часу. В свою чергу, ступінь осадження (α , %) визначали відповідно рівняння:

$$\alpha = \gamma \frac{C_n - C_z}{C_n} \cdot 100\%,$$

де γ – масова частка окремої фази CaCO_3 ; C_n – початкова концентрація іонів кальцію у вихідному розчині, г/дм³; C_z – залишкова концентрація іонів кальцію в фільтраті, г/дм³.

Результати і обговорення. За результатами дифрактометричного аналізу було оцінено фазовий склад зразків осадженого карбонату, отриманих при одночасному змішуванні освітленої дистилерної рідини і надлишкового маточного розчину протягом певного часу за умов температур 323, 343 і 363 К відповідно. Встановлено, що температура і тривалість проведення процесу значно впливають на формування кристалів CaCO_3 різної модифікації. Причому, в кожному окремому випадку утворюється осад з різним вмістом кальциту, ватериту та арагоніту, що пояснюється зміною умов осадження та властивостями самої фази (рис. 1 – 3). Аналіз представлених діаграм показав, що при більш низьких температурах в осадах CaCO_3 присутня значна кількість кристалів ватериту. У ході подальшого осадження під час збільшення часу і температури процесу частинки ватериту перекристалізуються у кальцит або арагоніт.

Це можна пояснити тим, що перекристалізація осаду відбувається шляхом розчинення одних частинок та появи нових кристалів, а не за рахунок зміни структури вже існуючої фази.

Доказом такого механізму утворення осаду карбонату кальцію може бути дослідження, що стосуються кінетики осадження кожної модифікації CaCO_3 за умов різних температур (рис. 4 – 6).

Результати досліджень вказують на те, що процес осадження карбонату кальцію з розчинів, в даному випадку, складається з двох етапів, межа яких на осі часу відповідає 5-ти хвилин. Причому, ці два етапи характерні для кожної кристалографічної форми CaCO_3 . Найбільш чітко це можна спостерігати по кінетичній кривій арагоніту. Дослідження довели, що арагоніт виступає самостійною фазою, яка не залежить від масової кількості інших модифікацій карбонату кальцію в осаді. Тобто, на вміст кристалів арагоніту впливають тільки технологічні параметри процесу осадження. Інші кристалічні форми CaCO_3 (кальцит і ватерит) мають взаємозалежність одна від одної, а також від температури і часу процесу утворення осаду карбонату кальцію.

Таким чином, на першій стадії процесу осадження карбонату кальцію відбувається одночасна кристалізація кальциту ватериту та арагоніту.

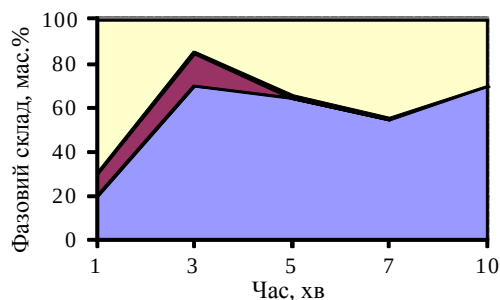


Рис. 1. – Зміна фазового складу осадів карбонату кальцію при 323 К: ■ кальцит; ■ арагоніт; ■ ватерит.

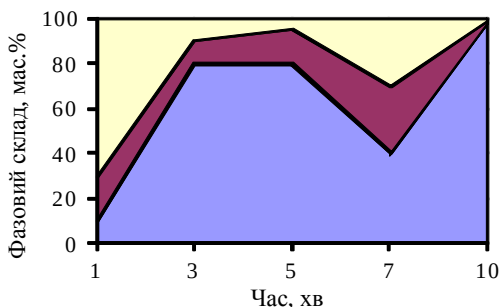


Рис. 2. – Зміна фазового складу осадів карбонату кальцію при 343 К: ■ кальцит; ■ арагоніт; ■ ватерит.

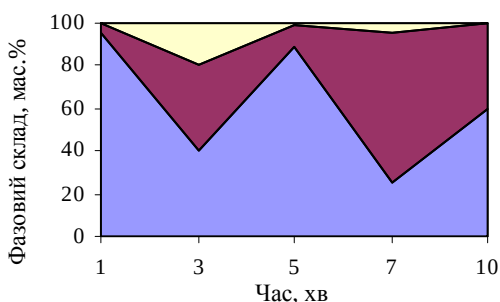


Рис. 3. – Зміна фазового складу осадів карбонату кальцію при 363 К: ■ кальцит; ■ арагоніт; ■ ватерит.

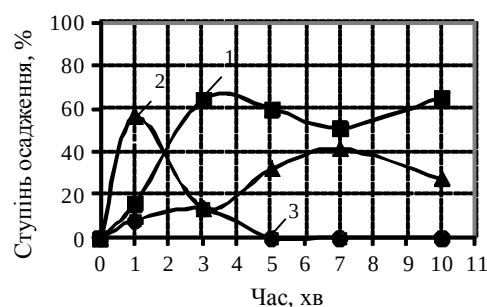


Рис. 4. – Залежність ступеня осадження фаз карбонату кальцію від часу при 323 К: 1 – кальцит; 2 – ватерит; 3 – арагоніт.

Причому, швидкість кристалізації ватериту за умов температур 323 і 343 К практично в 3 рази перевищує швидкість утворення частинок кальциту та арагоніту.

А при температурі 363 К масова кількість ватериту значно зменшується.

Це пояснюється тим, що низькі температури у бі-

льшому ступені сприяють утворенню кристалів саме ватериту, що підтверджується даними аналітичного огляду літератури.

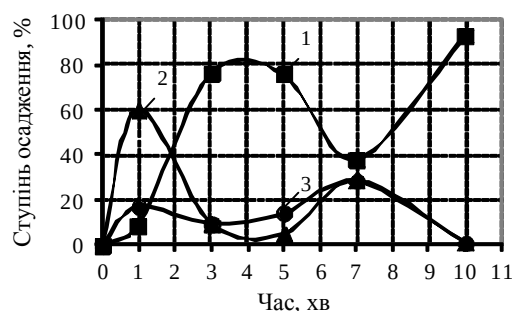


Рис. 5. – Залежність ступеня осадження фаз карбонату кальцію від часу при 343 К: 1 – кальцит; 2 – ватерит; 3 – арагоніт

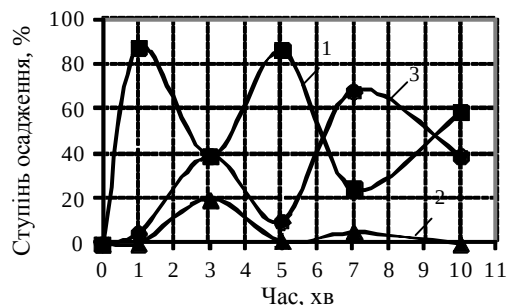


Рис. 6. – Залежність ступеня осадження фаз карбонату кальцію від часу при 363 К: 1 – кальцит; 2 – ватерит; 3 – арагоніт.

У ході подальшого осадження карбонату кальцію одночасно з кристалізацією відповідних фаз проходить процес перекристалізації.

Так як взаємозалежними фазами є кальцит і ватерит, то відбувається часткове розчинення кристалів ватериту і утворення нових частинок кальциту. Характер кінетичних кривих яких показує (рис. 4 – 6), що ступінь осадження ватериту поступово знижується, а ступінь осадження кальциту, навпаки, збільшується.

Цей процес триває протягом 5 хвилин, після чого починається другий етап процесу осадження карбонату кальцію, який має схожий характер, але перетворення фаз відбувається в іншому напрямку.

Стосовно кристалів арагоніту було встановлено, що збільшення температури одержання карбонату кальцію призводить до поступового зростання масової кількості відповідної фази в осаді.

Це відбувається як на першому, так і на другому етапі утворення CaCO_3 . Виключенням є другий етап процесу осадження карбонату кальцію при температурі 323 К (рис. 4).

Поясненням цього може бути перекристалізація арагоніту у ватерит, який схильний до утворення за умов низьких температур, і/або частково у кальцит.

При температурах 343 і 363 К кінетичні криві 3 (рис. 5 та рис. 6) вказують на збільшення ступеня осадження частинок арагоніту протягом часу як на першому, так і на другому етапі процесу осадження. Це можна пояснити тим, що за умов підвищених температур розчинність арагоніту значно зменшується, порівняно з розчинністю ватериту або, навіть, кальциту. Зроблене припущення справедливо, якщо допустити, що така взаєморозчинність різних кристалографічних модифікацій карбонату кальцію зберігається як у воді, так і у розчинах хлориду натрію.

Треба відзначити, що до складу всіх зразків карбонату кальцію, незалежно від умов процесу осадження, обов'язково входить певна кількість кристалів кальциту (рис. 1 – 3). Поясненням цього може бути те, що кальцитова структура є найбільш стабільною порівняно з іншими модифікаціями CaCO_3 , а саме арагонітом та ватеритом.

У ході досліджень проводили мікроскопічний аналіз для встановлення залежності між розмірами і геометричною формою кристалів та основними властивостями осадів карбонату кальцію. Результати аналізу показали, що у всіх пробах CaCO_3 знаходиться у вигляді агломератів та поодиноких кристалів з різною геометричною формою і дисперсним складом. Значна частина агломератів складається з декілька частинок, які створюють деформований та механічно нестійкий ланцюг. Було з'ясовано, що використання підвищених температур сприяє осадженню більш дрібних кристалів CaCO_3 , схильних до агломерації. Це, в свою чергу, призводить до утворення осадів з низьким значенням насипної густини та більш розвинутою питомою поверхнею [7].

Проведені попередні дослідження дозволили встановити оптимальні параметри процесу осадження карбонату кальцію. В цьому випадку одержаний продукт матиме приблизно наступний фазовий склад, мас. %: кальцит – 50, арагоніт – 35, ватерит – 15. Розмір частинок становитиме від 0,02 до 0,05 мкм. Це свідчить про можливість утворення за даних умов високодисперсного хімічно осадженого карбонату кальцію, який може бути використаний в якості наповнювача у виробництві паперу, гуми та пластмас.

Висновки.

Таким чином, можна зробити висновок, що основні характеристики карбонату кальцію значною мірою залежать від фазового і дисперсного складу його осадів, на що, в свою чергу, впливають технологічні параметри процесу осадження CaCO_3 .

Підібравши відповідні умови, можливо одержати карбонат кальцію з певною структурою кристалів, що

буде визначати сферу його застосування.

Список літератури

1. Кац Г. С. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Г. С. Кац, Д. В. Милевски. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
2. Караваєв Т. А. Перспективи ринку карбонатних наповнювачів в Україні / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // Товари і ринки. – 2011. – № 2. – С. 18 – 26.
3. Аршинников Д. І. Дисперсність і морфологія природної крейди родовищ України / Д. І. Аршинников, В. А. Свідерський // Scientific Journal «ScienceRise». – 2015. – Т. 8, № 2 (13). – С. 18 – 21.
4. Аршинников Д. І. Дослідження фізико-хімічних властивостей поверхні осадових крейд вітчизняних родовищ / Д. І. Аршинников, В. А. Свідерський // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – Т. 4, № 6 (76). – С. 17 – 22.
5. Караваєв Т. А. Естетичні властивості покриттів з водно-дисперсійних фарб / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // Товари і ринки. – 2012. – № 2. – С. 181 – 190.
6. Al-Omari M. M. H., Rashid I. S., Qinna N. A., Jaber A. M., Badwan A. A. Calcium Carbonate. Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology, Vol. 41, Burlington, Academic Press, 2016, pp. 31 – 132.
7. Mikhailova E. O., Panasenko V. O., Markova N. B. Calcium carbonate synthesis with prescribed properties based on liquid waste of soda production. Odes'kyi Politechnichniy Universytet. Pratsi, 2016, Iss. 2 (49), pp. 122 – 128.

References (transliterated)

1. Kats G. S. Napolniteli dlya polimernykh kompozitsionnykh materialov [Fillers for polymer composite materials]. Moscow, Khimiya, 1981, 736 p.
2. Karavayev T. A., Svidersky V. A. Perspektivy rynku karbonatnykh napovnyuvachiv v Ukraini [Prospects for carbonate filler market in Ukraine]. Tovar i rynky [Goods and markets], 2011, No 2, pp. 18 – 26.
3. Arshynnikov D. I., Svidersky V. A. Dyspersnist i morfolohiya pryrodnoy kreydy rodovyshch Ukrainy [Dispersity and morphology of natural chalk of deposits of Ukraine]. Scientific Journal «ScienceRise», 2015, Vol. 8, No 2 (13), pp. 18 – 21.
4. Arshynnikov D. I., Svidersky V. A. Doslidzhennya fizyko-khimichnykh vlastyvvostey poverkhni osadovykh kreyd vitchyznyanykh rodovyshch [Investigation of physical and chemical properties of the surface of sedimentary chalk of domestic deposits]. Vostochno-Evropeysky zhurnal peredovykh tekhnolohiy [East-European Journal of Advanced Technologies], 2015, Vol. 4, No 6 (76), pp. 17 – 22.
5. Karavayev T. A., Svidersky V. A. Estetychni vlastyvvosti pokryttiv z vodno-dyspersiynykh farb [Aesthetic properties of coatings from water-disperse inks]. Tovar i rynky [Goods and Markets], 2012, No 2, pp. 181 – 190.
6. Al-Omari M. M. H., Rashid I. S., Qinna N. A., Jaber A. M., Badwan A. A. Calcium Carbonate. Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology, Vol. 41. Burlington, Academic Press, 2016, pp. 31 – 132.
7. Mikhailova E. O., Panasenko V. O., Markova N. B. Calcium carbonate synthesis with prescribed properties based on liquid waste of soda production. Odes'kyi Politechnichniy Universytet. Pratsi, 2016, Iss. 2 (49), pp. 122 – 128.

Надійшла (received) 07.11.17.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Хімічне осадження карбонату кальцію різних кристалічних модифікацій / Є. О. Михайлова, М. О. Мороз, О. Л. Синческул // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія : Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 68 – 73. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Химическое осаждение карбоната кальция разных кристаллографических модификаций / Е. А. Михайлова, Н. А. Мороз, А. Л. Синческул // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія : Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 68 – 73. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Chemical precipitation of various crystalline modifications of calcium carbonate / E. O. Mykhaylova, M. O. Moroz, O. L. Sincheskul // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series : Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No 48 (1269). – P. 68 – 73. – Bibliogr.: 7 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Михайлова Євгенія Олександрівна – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, доцент кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності; тел.: (066) 841-41-06; e-mail: mykhailova.e@ukr.net.

Михайлова Евгения Александровна – кандидат технических наук, доцент, Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеця, доцент кафедры природоохранных технологий, экологии и безопасности жизнедеятельности; тел.: (066) 841-41-06; e-mail: mykhailova.e@ukr.net.

Mykhailova Evgeniya Oleksandrivna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, Simon Kuznets Kharkov National University of Economics, Associate Professor at the Department of Environmental Technologies, Ecology and Safety of Vital Activity; tel.: (066) 841-41-06; e-mail: mykhailova.e@ukr.net.

Мороз Микола Олександрович – кандидат технічних наук, доцент, Український державний університет залізничного транспорту, доцент кафедри охорони праці та навколишнього середовища; тел.: (057) 730-10-56; e-mail: ssekret@ua.fm.

Мороз Николай Александрович – кандидат технических наук, доцент, Украинский государственный университет железнодорожного транспорта, доцент кафедры охраны труда и окружающей среды; тел.: (057) 730-10-56; e-mail: ssekret@ua.fm.

Moroz Mykola Oleksandrovich – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, Ukrainian State University of Railway Transport, Associate Professor at the Department of Labor Safety and Environment; tel.: (057) 730-10-56; e-mail: ssekret@ua.fm.

Синческул Олександр Леонідович – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології, тел.: (066) 989-98-61; e-mail: als-train@ukr.net.

Синческул Александр Леонидович – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший преподаватель кафедры химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии; тел.: (066) 989-98-61; e-mail: als-train@ukr.net.

Sincheskul Oleksandr Leonidovych – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, senior lecturer at the Department of Chemical Technology of Inorganic Substances, Catalysis and Ecology; tel.: (066) 989-98-61; e-mail: als-train@ukr.net.

УДК 666.762.51

**В. В. МАРТЫНЕНКО, В. В. ПРИМАЧЕНКО, И. Г. ШУЛИК, Д. А. ШИШКОВСКИЙ, В. В. ВАРГАНОВ,
Э. Л. КАРЯКИНА, Т. Г. ТИШИНА, Н. К. ТЕРЛЕЦКАЯ**

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ
ОБРАЗЦОВ ИЗ НАБИВНОЙ МАССЫ НА ОСНОВЕ ZrO_2 , СТАБИЛИЗИРОВАННОГО
КОМБИНИРОВАННОЙ ДОБАВКОЙ CaO И MgO , НА ФОСФАТНОЙ СВЯЗКЕ**

Для высокотемпературных агрегатов розроблена набивна маса на фосфатній зв'язці з плавленого діоксиду цирконію, стабілізованого комбінованою добавкою, з високими показниками властивостей. Специфіка процесу експлуатації даного виду вогнетривів зумовили необхідність вивчення їх мікроструктури та фазового складу в залежності від температури термообробки. Виконано комплекс досліджень зазначених вогнетривів після термообробки при 150 – 2200 °С. Аналіз отриманих даних дозволяє прогнозувати їх поведінку в процесі експлуатації.

Ключові слова: мікроструктура, фазовий склад, термічна обробка, діоксид цирконію, фосфатна зв'язка.

Для высокотемпературных агрегатов разработана набивная масса на фосфатной связке из плавленного диоксида циркония, стабилизированного комбинированной добавкой, с высокими показателями свойств. Специфика процесса эксплуатации данного вида огнеупоров обусловили необходимость изучения их микроструктуры и фазового состава в зависимости от температуры термообработки. Выполнен комплекс исследований указанных огнеупоров после термообработки при температурах 150 – 2200 °С. Анализ полученных данных позволяет прогнозировать их поведение в процессе эксплуатации.

Ключевые слова: микроструктура, фазовый состав, термообработка, диоксид циркония, фосфатная связка.

The PJSC "THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY" for use in high-lining units improved manufacturing technology of ramming mass on phosphate binder with the new fused material of zirconium dioxide stabilized with an additive combination of calcium and magnesium oxides, which products are characterized by high levels of properties. However, the microstructure and phase composition of the refractories developed by weight depending on the heat treatment temperature nebyli investigated. The need for these studies due to the specificity of technological conversion process and high-temperature operation units, where this type of refractory used, as well as the behavior characteristics of zirconia refractories in different temperature ranges. Samples of developed mass after heat treatment in the temperature range 150 – 2200 °C were subjected to physical, mechanical, chemical, X-ray diffraction, petrographic and electron microscopic studies. The analysis of the data of the complex of conducted studies allows us to predict the behavior of these refractories during their operation.

Keywords: microstructure, phase composition, heat treatment, zirconium dioxide, phosphate binder.

Введение. В ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» для применения в футеровке камер горения высокотемпературных агрегатов, в том числе реакторов производства техуглерода, разработано и освоено изготовление набивных масс на фосфатной связке из диоксида циркония, стабилизированного CaO или Y_2O_3 , обеспечивающих температуру службы до 2350 и 2450 °С соответственно [1 – 7].

В результате исследований, направленных на дальнейшее совершенствование технологии изготовления массы из плавленного стабилизированного диоксида циркония, в последние годы в институте разработаны новые плавленные материалы из диоксида циркония, стабилизированного комбинированной добавкой, содержащей различные количества оксидов кальция и магния [8]. Образцы, изготовленные из набивной массы, на фосфатной связке на основе плавленного диоксида циркония, стабилизированного комбинированной добавкой, состоящей из 2,9 % CaO и 2,6 % MgO , и содержащей 20 % моноклинного ZrO_2 , характеризуются высокой прочностью, термостойкостью и незначительными изменениями линейных размеров в

обжиге [9]. Опытная смесь порошков для набивной массы, изготовленная на основе этого материала передана на испытания в футеровке зоны горения реакторов производства технического углерода одному из предприятий Российской Федерации. На этом предприятии изготовлены из поставленной ему институтом опытной сухой смеси для набивной массы, опытные безобжиговые изделия, которые установлены в службу в 2015 году и продолжают эксплуатироваться до настоящего времени [9, 10].

Однако структура и фазовый состав огнеупоров из разработанной массы в зависимости от температуры их термообработки еще не изучены. Необходимость изучения структуры и фазового состава этих огнеупоров обусловлена тем, что для проведения футеровочных работ вышеуказанных реакторов, безобжиговые изделия из набивной массы, изготавливаемые, как отмечено выше, у потребителей, термообрабатывают при температурах 150 – 400 °С, и затем устанавливают в реактор. Реакторы выводят на рабочий режим (выше 2000 °С) в течение 12 – 13-ти суток с обязательной выдержкой при температуре 1200 – 1300 °С

не менее 1 – 2-х суток. Известно, что для огнеупорных материалов из диоксида циркония в диапазоне температур 1000 – 1200 °С в процессе нагрев ↔ охлаждение происходят полиморфные превращения с изменением объема, что приводит к разупрочнению огнеупоров и сокращению срока их службы [11].

Кроме того, производители техуглерода используют разные виды сырья, что приводит к частым остановкам реакторов, и работе их на холостом ходу при температуре 1000 – 1200 °С с последующим выводом на рабочий режим [12].

В настоящей работе изложены результаты исследований структуры и фазового состава образцов из набивной массы на фосфатной связке на основе плавленного диоксида циркония, стабилизированного комбинированной добавкой, состоящей из 2,9 % CaO и 2,6 % MgO, и содержащей 20 % моноклинного ZrO_2 , после их термообработки в диапазоне темпера-

тур 150 – 2200 °С. Полученные результаты представляют значительный научный и практический интерес, так как позволяют прогнозировать изменение свойств этих огнеупоров на всех технологических переделах и температурах эксплуатации реактора.

Экспериментальная часть. Для проведения исследований были использованы следующие материалы: плавленный диоксид циркония, стабилизированный комбинированной добавкой, состоящей из 2,9 % CaO и 2,6 % MgO, изготовленный в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»; в качестве моноклинного диоксида циркония был использован порошок бадделеитовый марки ПБ-ХО по ТУ 1762-003-00186759-2000, производства АО «Ковдорский ГОК» (РФ); кислота ортофосфорная экстракционная (80 %) по ТУ 6-05766356-037-98.

Химический состав использованных материалов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав материалов

Наименование материала	Массовая доля компонента, %							
	$ZrO_2 + HfO_2$	CaO	MgO	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	$\Delta m_{прк}$
Плавленный стабилизированный ZrO_2	93,90	2,99	2,58	0,09	0,11	0,30	0,09	нет
Порошок бадделеитовый марки ПБ-ХО	99,39	0,08	0,06	0,05	0,27	0,01	0,08	0,12

При проведении исследований использовали шихту, содержащую в крупнозернистой составляющей плавленный стабилизированный диоксид циркония с максимальным размером зерна 5 мм, а в тонкозернистой – вибромолотые стабилизированный диоксид циркония и бадделеитовый порошок, с максимальным размером зерна соответственно 90 мкм и 10 мкм, взятые в соотношении 1 : 1.

Увлажнение шихт осуществляли ортофосфорной кислотой, вводимой в количестве 4,5 % сверх 100 % шихты (2,6 % по P_2O_5). Формование образцов диаметром 36 мм и высотой 36 мм осуществляли на гидравлическом прессе при удельном давлении прессования 100 МПа.

Свежесформованные образцы подвергали дифференциально-термическим исследованиям.

Сушку образцов при 100 °С проводили в лабораторном сушильном шкафу.

Высушенные образцы термообработывали при 150, 400, 800, 1000, 1100, 1200, 1400, 1580, 1750, 2000, 2100 и 2200 °С.

Термообработку образцов осуществляли: при температурах 150 – 1400 °С – в лабораторной муфельной печи с выдержкой 2 часа; при 1580 °С – в промышленной печи опытного производства института с выдержкой 8 часов; при 1750 °С – в лабораторной криптоловой печи с выдержкой 1,5 часа; при 2000,

2100 и 2200 °С – в лабораторной печи Таммана с выдержкой 0,5 часа, но эти образцы уже предварительно были обожжены при 1580 °С по режиму, указанному выше для этой температуры, т. е. в промышленной печи с выдержкой 8 часов.

На образцах, термообработанных при всех вышеуказанных температурах, определяли их открытую пористость, кажущуюся плотность, предел прочности при сжатии, изменение линейных размеров, количество фосфатов (по содержанию P_2O_5), и проводили рентгенофазовые, петрографические и электронномикроскопические исследования.

Изменение линейных размеров образцов определяли путем замера образцов до и после термообработки. Открытую пористость и кажущуюся плотность определяли по ГОСТ 2409-95, предел прочности при сжатии – по ГОСТ 4071.1-94. Содержание оксида фосфора в термообработанных образцах определяли фотометрическим методом по ГОСТ 13997.12-84 на фотокolorиметре КФК-2. Дифференциально-термические исследования проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей (Венгрия). Исследования фазового состава образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 в излучении K_{α} Си-анода с никелевым фильтром, петрографические исследования образцов – под микроскопом Nu-2E производства VEB Carl Zeiss JENA (Германия).

Электронномикроскопические исследования структуры образцов выполняли на электронном микроскопе просвечивающего типа ЭМВ-100 АК.

Результаты и их обсуждение. При проведении дифференциально-термических исследований свежесформованных образцов в диапазоне температур 20 – 1000 °С выявлен эндотермический эффект при ~ 210 °С (рис. 1), свидетельствующий о процессе дегидратации кристаллов ортофосфорной кислоты с об-

разованием пиррофосфорной кислоты согласно реакции [13]:



Зависимость открытой пористости, кажущейся плотности, предела прочности при сжатии и изменения линейных размеров от температуры термообработки образцов приведена на рисунке 2.

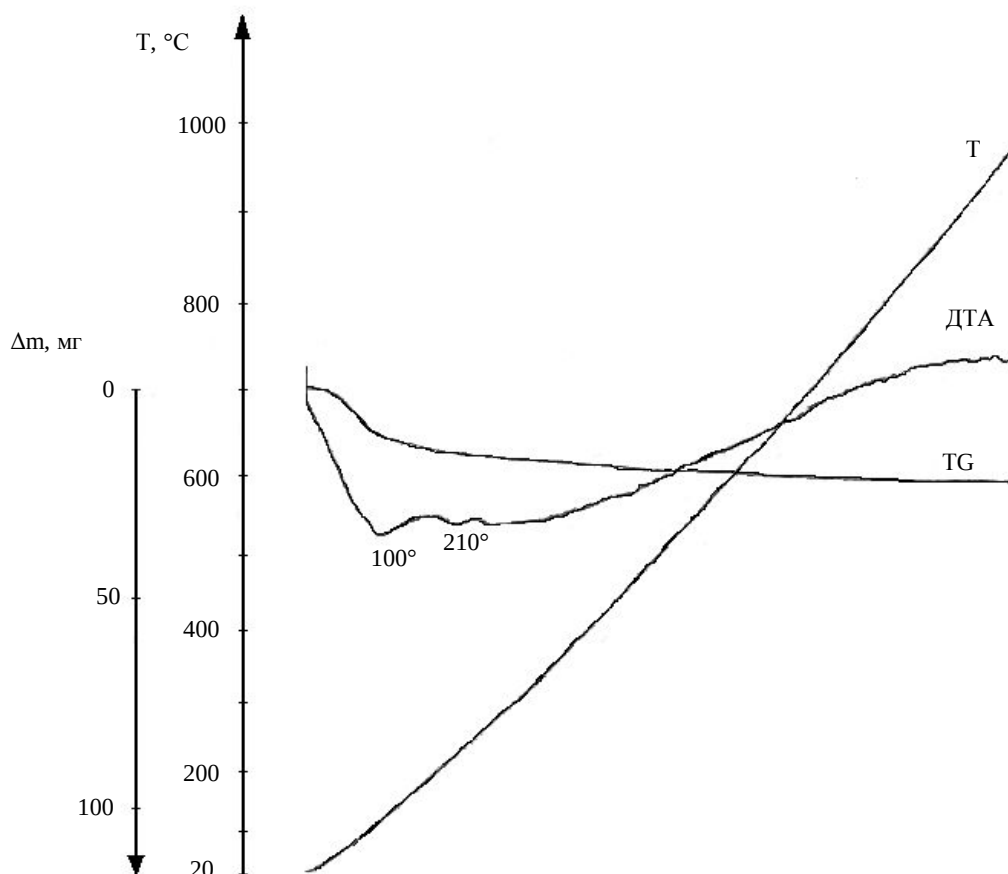


Рис. 1 – Термограмма свежесформованного образца при нагреве до 1000 °С (Т – кривая изменения температуры, TG – кривая изменения массы образца в процессе нагрева, ДТА – кривая изменения энтальпии).

Как видно из данных, приведенных на рисунке 2, образцы после термообработки в изученном диапазоне температур 150 – 2200 °С имеют открытую пористость 7,1 – 19 %, кажущуюся плотность от 4,55 до 4,77 г/см³, предел прочности при сжатии 50 – 74 МПа, линейный рост 0,2 – 0,9 %. Полученные результаты по свойствам образцов, термообработанных при 1580 и 1750 °С, подтверждают результаты для аналогичных образцов, приведенные в работах [9, 10].

Зависимость фазового состава образцов от температуры их термообработки по данным рентгенофазового анализа приведена на рисунке 3.

Как видно из рисунка 3 фазовый состав образцов до 400 °С остается практически таким же, как и исход-

ных образцов при комнатной температуре (20 – 25 °С). При повышении температуры термообработки от 400 до 1400 °С количество кубической фазы уменьшается (от ~ 80 до ~ 25 %), а моноклинной фазы соответственно увеличивается (от 20 до 75 %). Уменьшение количества кубического ZrO₂ в интервале от 400 до 1000 °С протекает медленно (80 – 73,7 %). В интервале 1000 – 1100 °С уменьшение количества кубического ZrO₂ протекает значительно интенсивнее (от 73,7 до 64,4 %), чем в интервале 400 – 1000 °С. Самое интенсивное уменьшение количества кубического ZrO₂ происходит в интервале 1100-1200 °С (от 64,4 до 33,8 %). При повышении температуры термообработки с 1400 до 2100 °С наблюдается увеличение количе-

ства кубической фазы до ~ 99 % и соответствующее уменьшение количества моноклинной фазы до < 1 %, при дальнейшем повышении температуры термообработки от 2100 до 2200 °С фазовый состав образцов остается таким же.

Петрографическими исследованиями образцов

после термообработки показано, что их макроструктура подобна и представлена обломками зерен размером до 5 мм и связующей массой.

Микроструктура образцов после термообработки при 150, 400 и 800 °С представлена на рисунке 4.

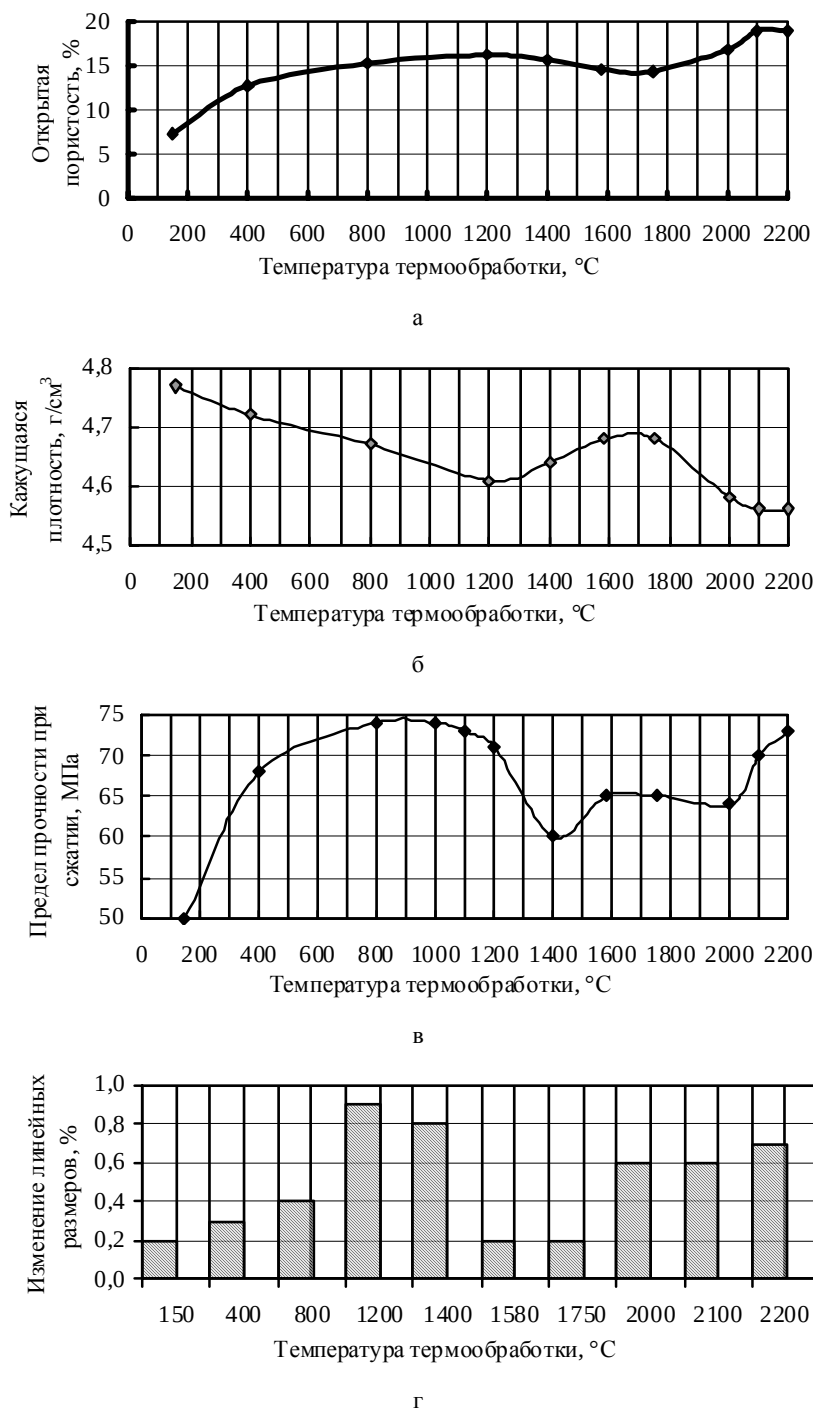


Рис. 2 – Зависимости от температуры термообработки образцов: а – открытой пористости, б – кажущейся плотности, в – предела прочности при сжатии, г – изменения линейных размеров.

Электронномикроскопическими исследованиями установлено, что после термообработки образцов при 150 °С в них наблюдаются остаточные кристаллогидраты ортофосфорной кислоты и кристал-

логидраты находящиеся в стадии её дегидратации (рис. 4а). Контакт между ними и зернами ZrO_2 плотный, что обеспечивает достаточно высокий показатель предела прочности при сжатии образцов,

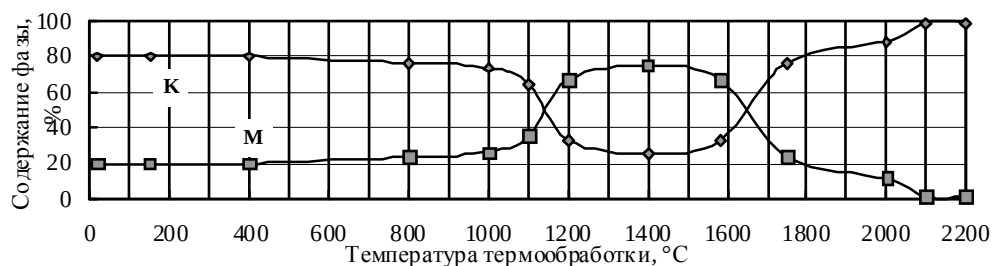
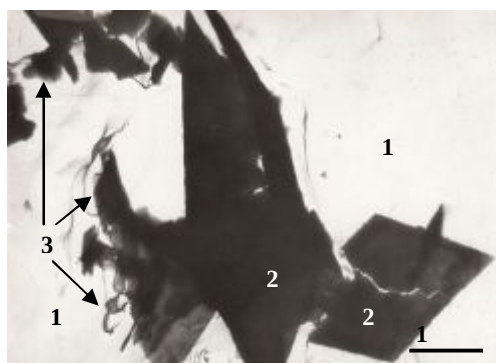
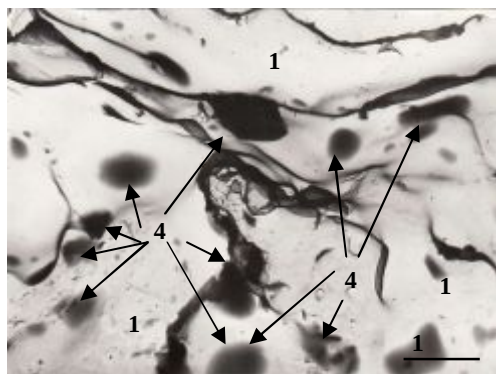


Рис. 3 – Залежність кількості кубічної (К) та моноклінної (М) фаз ZrO_2 від температури термообробки образцов

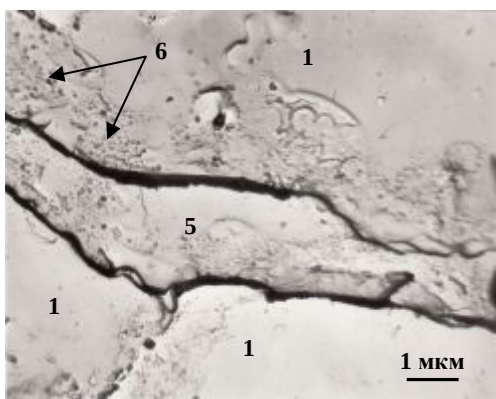
составляющий, как видно из рисунка 2в, 50 МПа.



а



б



в

Рис. 4 – Микроструктура образцов после термообробки: а – при 150 °C, б – 400 °C, в – 800 °C (електронний мікроскоп). Где: 1 – зерна ZrO_2 ; 2 – кристаллогідрати H_3PO_4 ; 3 – кристаллогідрати H_3PO_4 в стадії дегідратації; 4 – дискретні сгустки остатков розплавляючої кислоти;

5 – міжзеренна склообразна прослойка; 6 – мельчайшие образования в склообразной массе.

После термообробки образцов при 400 °C кислота находится преимущественно в расплавленном аморфном состоянии и покрывает тонким слоем поверхности зерен. Но имеются еще остатки расплавляющейся кислоты в виде размытых дискретных сгустков (рис. 4б). Предел прочности при сжатии образцов повышается при этом от 50 до 68 МПа (рис. 1в).

В образцах, термообработанных при 800 °C, по данным петрографических исследований, вокруг отдельных мелких (< 0,1 мм) зерен кубического ZrO_2 в связке отмечается начало распада твердого раствора, проявляющееся в образовании тонких (~ 10 мкм) мелкопористых каемок из вторичного моноклинного ZrO_2 с размером частиц < 3 мкм, количество которого составляет ~ 2 – 3 %.

В связке отмечаются также каемки и включения неправильной формы размером < 4 мкм, цементирующие мелкие зерна первичного моноклинного ZrO_2 и кубического ZrO_2 , представленные изотропным стекловидным веществом с показателем светопреомления N равным $1,529 \pm 0,005$ в количестве ~ 1 – 2 %.

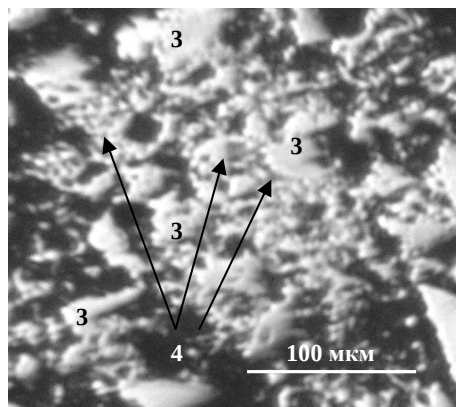
Это стекловидное вещество имеет, вероятно, состав, близкий к стеклу монокальциевого фосфата $CaO \cdot P_2O_5$ (показатель его светопреомления по данным [14], составляет 1,544).

По данным электронномикроскопических исследований, растекающаяся склообразная масса по зернам ZrO_2 вызывает на их поверхности возникновение мельчайших (~ 0,2 – 0,08 мкм) образований (рис. 4в).

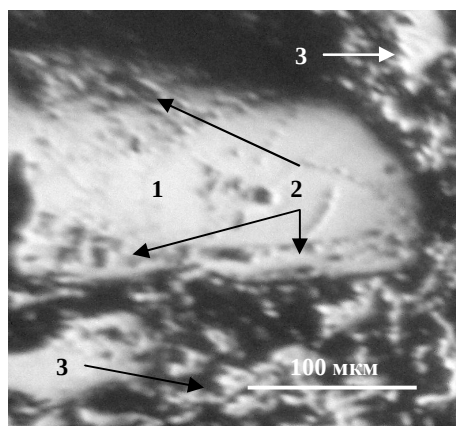
На этом же рисунке (рис. 4в) показан фрагмент образца, где в межзеренном пространстве между двумя большими зернами затекшая склообразная масса цементирует эти зерна. Предел прочности при сжатии у образцов, термообработанных при 800 °C, достигает максимального значения (74 МПа).

После термообробки образцов при температуре 1200 °C (рис. 5) в дисперсной части образца наблюдается, по результатам петрографических исследований, преимущественно моноклинный ZrO_2 , т. е. в дисперс-

ных зернах произошел практически полный распад кубического твердого раствора ZrO_2 (рис. 5а).



а



б

Рис. 5 – Микроструктура образца после термообработки при 1200 °С (оптический микроскоп) в дисперсной (а) и зернистой (б) части образца: 1 – кубический ZrO_2 в зернах заполнителя; 2 – каемки из вторичного моноклинового ZrO_2 на зернах заполнителя; 3 – тонкодисперсная связка, состоящая из моноклинового ZrO_2 , 4 – пленки стеклофазы в связке (участки серого цвета).

В крупных зернах заполнителя в результате распада кубического твердого раствора ZrO_2 по периметру образуются прерывистые каемки шириной до 40 – 50 мкм из частиц моноклинового ZrO_2 размером ≤ 4 мкм (рис. 5б).

Стекловидное вещество находится как в виде тонких (≤ 4 мкм) пленок, плотно скрепляющих дисперсные частицы и зерна заполнителя, так и в свободном межзеренном пространстве.

Показатель светопреломления и количество стеклофазы возрастают до $N \sim 1,600 \pm 0,005$ и $\sim 4 - 6$ % соответственно, что свидетельствует об качественном изменении состава стеклофазы за счет вхождения в нее большего количества ZrO_2 , CaO и MgO .

Электронномикроскопическими исследованиями установлено, что после термообработки при температуре 1200 °С дисперсные частицы (от $\sim 0,5$ до $\sim 3 - 4$ мкм) плотно скреплены тонким слоем фосфат-

ной связки (рис. 6), что препятствует разрыхлению структуры при дестабилизации кубического ZrO_2 и обеспечивает высокую прочность образцов, составляющую 71 МПа (рис. 2в).

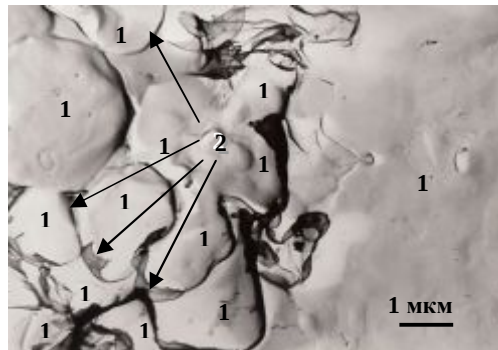


Рис. 6 – Микроструктура в дисперсной части образца после его термообработки при температуре 1200 °С (электронный микроскоп): 1 – зерна моноклинового ZrO_2 ; 2 – тонкие прослойки фосфатной стеклофазы.

В образцах, термообработанных при 1400 °С (рис. 7), продолжился распад кубического ZrO_2 (рис. 7а). Об этом свидетельствует увеличение по периметру зерен ширины каемок до ~ 80 мкм, в единичных случаях – до $\sim 500 - 600$ мкм из частиц моноклинового ZrO_2 размеры которых также увеличились до $\sim 8 - 10$ мкм. Частицы первичного моноклинового ZrO_2 в дисперсной части образца начинают спекаться и контакты между ними становятся плотнее. За счет этого увеличиваются участки, заполненные стеклофазой, также возрастает ее показатель светопреломления ($N \sim 1,615 \pm 0,005$) и ее количество ($\sim 4 - 7$ %).

Несмотря на то, что в образце произошел существенный распад кубического ZrO_2 и увеличилось количество моноклинового ZrO_2 до 75 %, этот процесс не привел к значительному снижению предела прочности при сжатии образцов, который составляет 60 МПа, т. е. уменьшается только на ~ 8 %.

В образцах после термообработки при 1580 °С количество моноклиновой фазы несколько уменьшается от 75 до 66 %, а кубической соответственно увеличивается от 25 до 34 %, т. е. происходит повторная стабилизация ZrO_2 . Тонкодисперсная связка состоит из смеси первичного моноклинового ZrO_2 и вторичного кубического ZrO_2 с преобладанием моноклинового. Количество стеклофазы также составляет $\sim 4 - 7$ %, но показатель ее светопреломления несколько возрастает ($N \sim 1,620 \pm 0,005$). Частицы моноклинового ZrO_2 в тонкодисперсной связке спекаются, увеличиваются в размерах (до $\sim 15 - 20$ мкм) (рис. 7б). Увеличивается значение показателя предела прочности при сжатии образцов от 60 до 65 МПа (рис. 2в), что свидетельствует об интенсификации процесса спекания.

В образцах, обожженных при 1750 °С, отмечается интенсивный процесс повторной стабилизации моноклинного ZrO_2 , проявляющийся в том, что тонкодисперсная связка уже практически полностью состоит из кубического ZrO_2 , а также в том, что вокруг зерен заполнителя появляются плотные каемки из повторно образовавшегося кубического ZrO_2 , шириной от ~ 8 до ~ 50 мкм (рис. 7в).

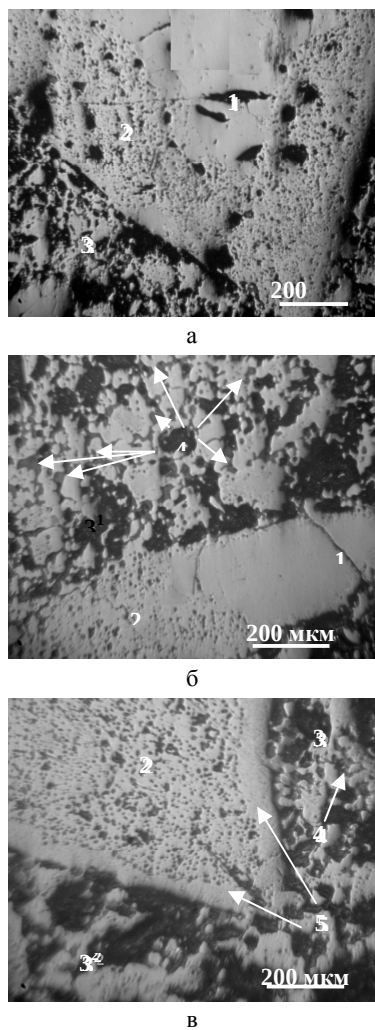


Рис. 7 – Микроструктура образцов после термообработки: а – при 1400, б – 1580, в – 1750 °С (оптический микроскоп): где – 1 – кубический ZrO_2 в зернах заполнителя; 2 – каемки из вторичного моноклинного ZrO_2 на зернах заполнителя; 3 – тонкодисперсная связка, состоящая из моноклинного ZrO_2 ; 3¹ – тонкодисперсная связка, состоящая из смеси первичного моноклинного ZrO_2 , и вторичного кубического ZrO_2 с преобладанием моноклинного; 3² – тонкодисперсная связка, состоящая из кубического ZrO_2 ; 4 – пленки стеклофазы в связке; 5 – каемки из повторно стабилизированного кубического ZrO_2 .

Зерна в тонкодисперсной связке продолжают спекаться, при этом их размер увеличивается в среднем до ~ 20 – 25 мкм. Уменьшается количество стеклофазы до ~ 2 – 4 %.

В иммерсионном препарате в ней отмечаются единичные «точечные» округло-полигональные зерна с коэффициентом отражения, который выше, чем у стеклофазы, но ниже, чем у ZrO_2 . Поскольку, согласно данным, приведенным на рисунке 8, количество P_2O_5 в образце, обожженном при данной температуре, уменьшается незначительно, в то время как количество стеклофазы уменьшается примерно в 2 раза, а коэффициент отражения почти всегда имеет прямую зависимость с показателем светопреломления, это дает основание предположить, что данные кристаллические новообразования представляют собой фосфаты циркония, на что указывает также показатель светопреломления этих новообразований ($N \sim 1,8 \pm 0,5$).

По данным электронномикроскопических исследований, отмеченные выше «точечные» новообразования в стеклофазе представлены кристаллическими зародышами размером ~ 0,008 – 0,05 мкм (рис. 9).

Значения предела прочности при сжатии и изменения линейных размеров образцов, обожженных при температуре 1750 °С, идентичны показателям этих свойств образцов после обжига при температуре 1580 °С (это видно из рис. 2в и рис. 2г).

В образцах после обжига при температуре 2000 °С (рис. 10) продолжается процесс повторной стабилизации диоксида циркония (кубический ZrO_2 ~ 88 %). Образцы после обжига при температуре 2000 °С плотно спечены (рис. 10а).

Контакты на границе связка-заполнитель практически неразличимы. В тонкодисперсной связке отмечаются единичные пленочки остатков стеклофазы в количестве < 1 % с показателем светопреломления $N < 1,740$ (по данным петрографических исследований). Некоторые зерна бывшей плавленной ZrO_2 «приобретают» микроблочную структуру.

Эти зерна состоят из полигональных изометричных и удлинённых кристаллов с размерами от 30 (преимущественно) до 200 мкм, разделённых тончайшими плёнками стеклофазы или порами. В иммерсионном препарате в стеклофазе отмечается увеличение размеров кристаллических новообразований. Незначительное остаточное количество оксида фосфора в образце (до 0,53 %, что видно из рисунка 8), уменьшение количества стеклофазы и повышение показателя ее светопреломления свидетельствуют об изменении химического состава и об интенсификации процесса кристаллизации стеклофазы после термообработки образцов при температуре 2000 °С. Электронномикроскопическими исследованиями показано, что вокруг зерен кубического ZrO_2 в межзеренной связке наблюдаются каемки толщиной от 0,09 до 0,9 мкм разной структуры (однородной гомогенной и микроблочной).

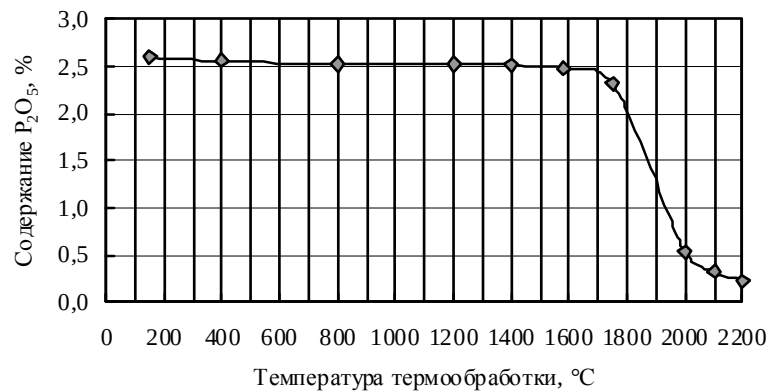


Рис. 8 – Зависимость содержания оксида фосфора в образцах от температуры их термообработки

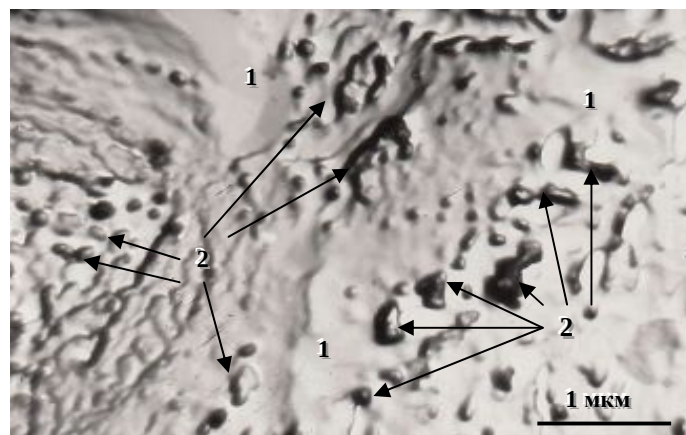


Рис. 9 – Микроструктура зразка після термообробки при 1750 °C (електронний мікроскоп): 1 – склофаза, що складається з аморфних фосфатів; 2 – новоутворені зародки кристалічних фосфатів.

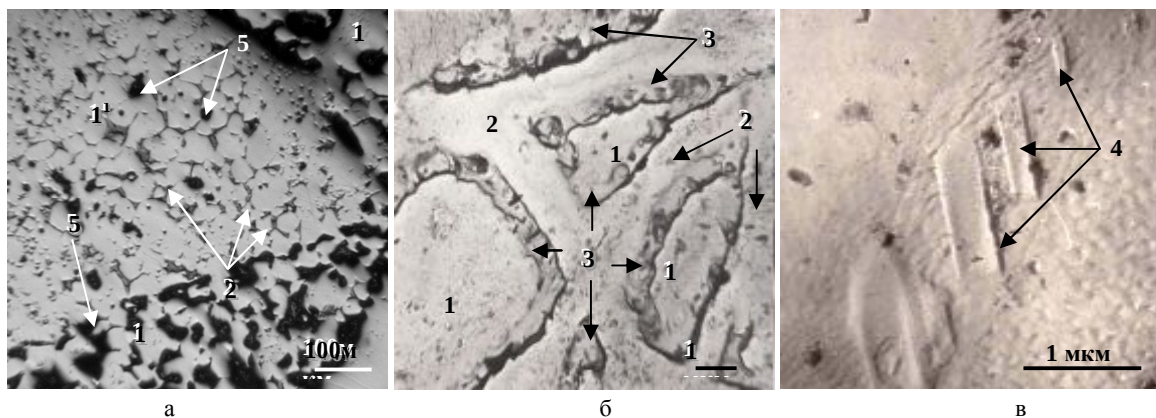


Рис. 10 – Микроструктура зразка після термообробки при 2000 °C в оптичному (а) та електронному (б, в) мікроскопі: 1 – зерна ZrO_2 ; 1' – зерно ZrO_2 з «придбаненою» мікроблочною структурою; 2 – склофаза в тонкодисперсній зв'язці між зернами діоксида цирконію та між кристалами в зерні ZrO_2 ; 3 – каемки з мікроблочною структурою навколо зерен кубічного ZrO_2 ; 4 – столбчаті кристали; 5 – пори.

На рисунку 10б показані каемки з мікроблочною структурою, що складаються з суміші кристалізуючої склофазы та дисперсних частинок ZrO_2 , т. є. кристалізація склофазы навколо зерен відбувається значно швидше, ніж в міжзеренному просторі.

Розміри кристалів в каемках становлять 0,1 – 0,3 мкм. Крім того, в міжзеренній зв'язці в склофазі з'являються столбчаті (брускоподібні)

кристали з розмірами $\sim 0,3 - 1$ мкм (рис. 10в), які можна розглядати як упорядковуючий структурний фактор.

Зразки, обпалені при 2100 °C (рис. 11) складаються практично тільки з кубічного ZrO_2 . В них в міжзеренній зв'язці в одному і тому ж зразку спостерігаються локалізовані ділянки з різною структурою:

– ликвационной, состоящей из несмешивающихся стеклофаз (рис. 11а), являющейся базой для образования микророзародышей кристаллов (рис. 11б);

– ликвационной, в которой количество микророзародышей, увеличившихся до размеров 0,05 – 0,1 мкм, преобладает над количеством оставшейся стеклофазы (рис. 11, в);

– объемнозакристаллизовавшейся структурой, состоящей преимущественно из изометричных кристаллов с размерами 0,4 – 0,6 мкм, сцементированных между собой тончайшими, практически не различимыми прослойками стеклофазы, и в незначительном количестве столбчатых кристаллов с размерами $\sim 0,3 \times 2$ мкм (рис. 11г).

Наличие в межзеренной связке в образцах, обожженных при 2100 °С, указанных видов структур свидетельствует об образовании в них, при принятых составе массы и режиме термообработки, прочных микроблочных ситаллоподобных структур, что согла-

суется с технологией получения ситаллов и их микро-структурой [15].

Образцы, обожженные при 2200 °С также состоят практически полностью из кубического ZrO_2 .

В них в межзеренной связке имеется значительно больше локализованных участков с аналогичной объемнозакристаллизовавшейся ситаллоподобной микроблочной структурой с размерами изометричных кристаллов 0,6 – 0,8 мкм.

Размеры отдельных столбчатых кристаллов в этих образцах увеличились до $\sim 3,5$ мкм (рис. 11д – ж).

Ликвационная структура практически отсутствует.

Образование такой прочной ситаллоподобной структуры создает упрочняющие центры по объему образца, тем самым сохраняя и несколько повышая его прочность от 64 МПа после термообработки при 2000 °С до 73 МПа после термообработки при 2200 °С.

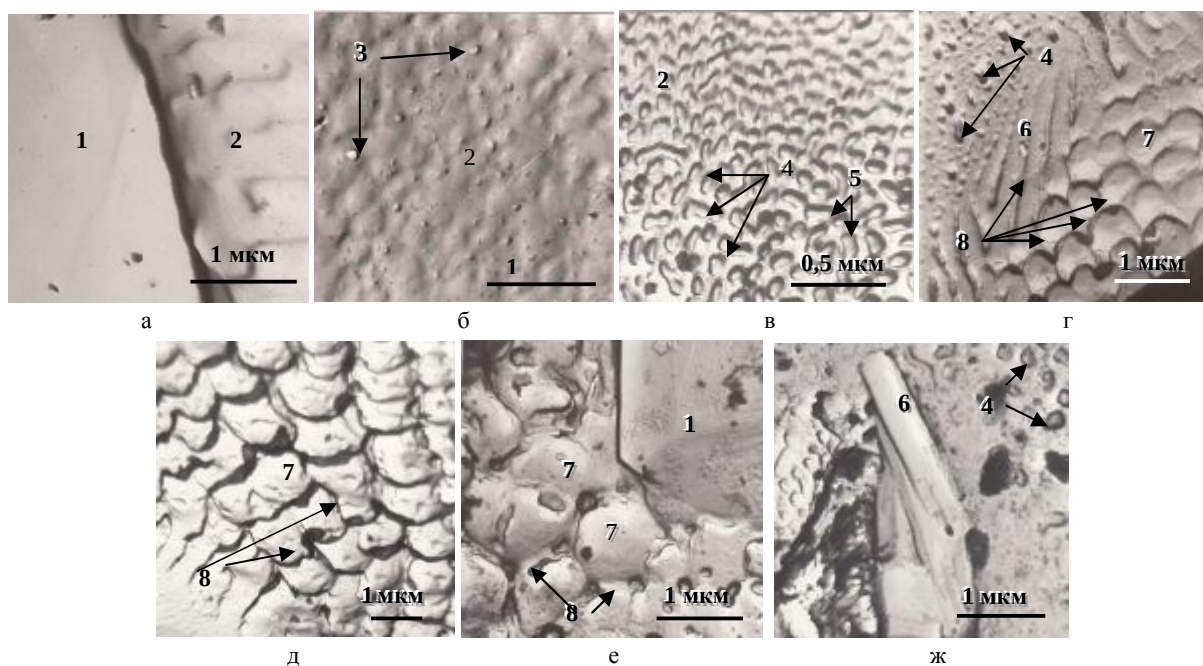


Рис. 11 – Микроструктура межзеренного пространства образцов после термообработки: а, б, в, г – при 2100 °С и д, е, ж – при 2200 °С (электронный микроскоп): 1 – зерно исходного кубического ZrO_2 ; 2 – несмешивающиеся стеклофазы; 3 – микророзародыши кристаллов с размерами $< 0,02$ мкм; 4 – микророзародыши кристаллов с размерами 0,05 – 0,1 мкм; 5 – микророзародыши столбчатых кристаллов; 6 – столбчатые кристаллы; 7 – изометричные кристаллы с размерами < 1 мкм; 8 – тончайшие прослойки стеклофазы между кристаллами.

Для образцов, термообработанных при температурах 2000 – 2200 °С отмечается незначительное увеличение линейных размеров, составляющее 0,6 – 0,7 %.

Таким образом, в результате выполненных исследований изучены фазовый состав и структура образцов из набивной массы на фосфатной связке на основе плавленного ZrO_2 , стабилизированного комбинированной добавкой, состоящей из 2,9 % CaO и

2,6 % MgO , и содержащей 20 % моноклинного диоксида циркония, после их термообработки в диапазоне температур 150 – 2200 °С.

Заключение

Изучены фазовый состав и структура образцов из набивной массы на основе ZrO_2 , стабилизированного комбинированной добавкой CaO (2,9 %) и MgO

(2,6 %), на фосфатной связке, после их термообработки в диапазоне температур 150 – 2200 °С. Установлено, что при температуре ~ 800 °С начинается уменьшение в образцах количества кубического диоксида циркония и увеличение, соответственно, моноклинного, т. е. происходит дестабилизация кубической фазы ZrO_2 (распад твердого раствора CaO и MgO в ZrO_2 с одновременным образованием фосфатов циркония кальция и магния) и этот процесс продолжается до температуры ~ 1400 °С, при которой содержание кубического ZrO_2 в образцах является минимальным, а моноклинного, соответственно максимальным. Однако это не приводит к значительному разупрочнению образцов при данных температурах ($\sigma_{сж}$ снижается от 74 до 60 МПа).

В интервале температур 1400 – 1580 °С начинается увеличение в образцах количества кубического ZrO_2 и уменьшение, соответственно моноклинного, т.е. происходит повторная стабилизация ZrO_2 , с одновременным распадом фосфатов циркония, кальция и магния. В интервале температур 1580 – 1750 °С наблюдается некоторое уменьшение в образцах количества стеклофазы, в то же время содержание P_2O_5 остается практически таким же, как и у исходных образцов. При 1750 °С дисперсная часть образца уже практически полностью состоит из кубического ZrO_2 . При охлаждении образцов после термообработки при этой температуре начинается процесс кристаллизации стеклофазы.

Термообработка образцов при температуре 2000 °С приводит к увеличению содержания в них кубической ZrO_2 до 87 %. Количество P_2O_5 в образцах уменьшается до 0,5 % (у исходных 2,6 %), т.е. происходит практически полный распад фосфатной связки. Хотя прочность образцов несколько снижается по сравнению с температурами 1580 и 1750 °С, однако она является достаточно высокой (~ 62 МПа) за счет начала образования при температуре 2000 °С в межзеренной связке в процессе кристаллизации стеклофазы кристаллической микроблочной структуры. После термообработки образцов при 2100 и 2200 °С в них содержится практически только кубический ZrO_2 , в межзеренной связке образуются локализованные участки с хорошо сформировавшейся прочной, кристаллической, микроблочной, ситаллоподобной структурой, состоящей преимущественно из изометричных кристаллов с преобладающим размером ≤ 1 мкм. Образование такой структуры обеспечивает прочное цементирование зерен заполнителя и, вследствие этого, высокую прочность образцов (70 – 73 МПа), что в свою очередь обеспечит конструкционную прочность

футеровки, изготавливаемой из разработанной массы при температурах 2000 – 2200 °С.

Список литературы

1. Караулов А. Г. Набивные массы из двуокиси циркония на ортофосфорной кислоте / А. Г. Караулов // Огнеупоры. – 1975. – № 7. – С. 40 – 46.
2. Караулов А. Г. Исследования свойств набивных масс на основе электроплавленной и спеченной двуокиси циркония / [А. Г. Караулов, А. А. Гребенюк, В. М. Шарова, Н. В. Гулько] // Огнеупоры. – 1977. – № 7. – С. 48 – 53.
3. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Karaulov A. G., Shulik I. G. *Rammed mix from zirconium dioxide stabilized by yttrium*. UNITECR-2003 Congress, 19-22 oct. 2003, proceedings, Osaka, Japan, 2003, pp. 221 – 224.
4. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G. *Ramming mix and products from zirconium oxide stabilized by yttrium oxide used for lining high temperature reactors*. International Colloquium on Refractories. Eurogress, 28-29 sep. 2005, proceedings, Aachen, 2005, pp. 134 – 137.
5. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G. *Investigation of Y_2O_3 stabilized Zirconia Ramming Mix after Service in Carbon Black*. UNITECR-2013, 10-13 sept. 2013, proceedings, Victoria, Canada, 2013, pp. 1116 – 1121.
6. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G., Grineva N. I. *Unshaped and Shaped Refractories for Carbon Black Production Reactors Lining*. 6th International Symposium on Refractories, 18-21 oct. 2012, proceedings, Zhengzhou, China, 2012, pp. 272 – 275.
7. Пат. 74643 Україна, МПК⁶ С 04 В 35/48 Високовогнетривка маса / В. В. Примаченко, В. В. Мартиненко, І. Г. Шулик; Т. Г. Гальченко, С. В. Баранова; заявник та патенто-власник ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО». – № 20031211107; заявл. 08.12.2003; опубл. 16.01.2006, Бюл. № 1.
8. Исследование состава и структуры плавного диоксида циркония, стабилизированного CaO или MgO , а также комбинированной добавкой, состоящей из CaO и MgO / [В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик и др.] // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». – 2015. – № 115. – С. 3 – 15.
9. Примаченко В. В. Влияния вида плавного стабилизированного и количества моноклинного диоксида циркония на формуемость набивных диоксидциркониевых масс на фосфатной связке и свойства образцов из них / В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Д. А. Шишковский // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». – 2016. – № 116. – С. 32 – 42.
10. Влияние стабилизирующей комбинированной добавки с разным соотношением CaO и MgO на свойства образцов из диоксида циркония на фосфатной связке / [В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик и др.] // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 28-29 апр. 2015 г.: тезисы докл. – Х., 2015. – С. 3 – 4.
11. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / [Рутман Д. С., Торопов Ю. С., Плинер С. Ю. и др.]. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.
12. Раздьяконова Г. И. Состояние и перспективы развития производства технического углерода / Г. И. Раздьяконова, О. А. Кохановская // Каучук и резина. – 2013. – № 3. – С. 10 – 15.
13. Будников П. П. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках / П. П. Будников, Л. Б. Хорошавин. – М.: Металлургия, 1971. – 192 с.

14. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник / [Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н.]. – М.-Л.: Наука, 1969. – Вып. первый. Двойные системы. – 549 с.
15. Бережной А. И. Ситаллы и фотоситаллы / А. И. Бережной. – М.: Машиностроение, 1981. – 464 с.

References (transliterated)

1. Karaulov A. G. *Ramming compounds of zirconia with orthophosphoric binder*. Refractories, 1975, Vol. 16, Iss. 7-8, pp. 434 – 441.
2. Karaulov A. G., Grebenyuk A. A., Sharova N. M., Gul'ko N. V. *Properties of ramming compounds based on electrofused and sintered zirconia*. Refractories, 1977, Vol. 18, Iss. 7-8, pp. 422 – 428.
3. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Karaulov A. G., Shulik I. G. *Rammed mix from zirconium dioxide stabilized by yttrium*. UNITECR-2003 Congress, 19-22 oct. 2003, proceedings, Osaka, Japan, 2003, pp. 221 – 224.
4. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G. *Ramming mix and products from zirconium oxide stabilized by yttrium oxide used for lining high temperature reactors*. International Colloquium on Refractories, Eurogress, 28-29 sept. 2005, proceedings, Aachen, 2005, pp. 134 – 137.
5. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G. *Investigation of Y_2O_3 stabilized Zirconia Ramming Mix after Service in Carbon Black*. UNITECR-2013, 10-13 sept. 2013, proceedings, Victoria, Canada, 2013, pp. 1116 – 1121.
6. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G., Grineva N. I. *Unshaped and Shaped Refractories for Carbon Black Production Reactors Lining*. 6-th International Symposium on Refractories, 18-21 oct. 2012, proceedings, Zhengzhou, China, 2012, pp. 272 – 275.
7. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Galchenko T. G., Baranova S. V. *Vysokovohnetryvka masa* [High refractory bulk]. Patent Ukraine, No 74643, 2003.
8. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Shishkovskiy D. A., Karjakina E. L., Varganov V. V. *Issledovaniye sostava i struktury plavlennogo dioksida tsirkoniya, stabilizirovannogo CaO ili MgO, a takzhe kombinirovannoy dobavkoy, sostoyashchey iz CaO i MgO* [Study the composition and structure of fused zirconia stabilized with CaO or MgO, as well as a combined additive consisting of CaO and MgO]. Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" [The collection of scientific papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"], 2015, No 115, pp. 3 – 15.
9. Primachenko V. V., Shulik I. G., Shishkovskiy D. A. *Vliyaniya vida plavlennogo stabilizirovannogo i kolichestva monoklinnogo dioksida tsirkoniya na formuyemost' navivnykh dioksidtsirkoniyevykh mass na fosfatnoy svyazke i svoystva obraztsov iz nikh* [Influence of the form of fused stabilized and the amount of monoclinic zirconia in the formability of printed mass zirconia phosphate bundle and properties of these samples]. Zb. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" [The collection of scientific papers of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"], 2016, No 116, pp. 32 – 42.
10. Primachenko V. V., Martynenko V. V., Shulik I. G., Shishkovskiy D. A. *Vliyaniye stabiliziruyushchey kombinirovannoy dobavki s raznym sootnosheniyem CaO i MgO na svoystva obraztsov iz dioksida tsirkoniya na fosfatnoy svyazke* [Influence of stabilizing combined additive with different ratio of CaO and MgO on the properties of zirconia samples on phosphate bond]. Tekhnologiya i primeneniye ogneuporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti: mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. [Technology and application of refractories and technical ceramics in industry: Intern. Sci.-techn. Conf.], abstracts of reports, 28-29 apr., 2015, Kharkov, 2015, pp. 3 – 4.
11. Rutman D. S., Toropov Y. S., Pliner S. Y., Neumin A. D., Polezhaev Y. M. *Vysokoogneupornyye materialy iz dioksida tsirkoniya* [High-refractory materials from zirconium dioxide]. Moscow, Metallurgiya Publ, 1985, 136 p.
12. Razdyakonova G. I., Kokhanovskaya O. A. *Sostoyaniye i perspektivy razvitiya proizvodstva tekhnicheskogo ugleroda* [State of Art and Development Prospects of Carbon Black Production]. Kautchuk i Rezina [Caoutchouc and Rubber], 2013, No 3, pp. 10 – 15.
13. Budnikov P. P., Khoroshavin L. B. *Ogneupornyye betony na fosfatnykh svyazkakh* [Refractory castables on phosphate bonds]. Moscow, Metallurgiya Publ, 1971, 192 p.
14. Toropov N. A., Barzakovskiy V. P., Lapin V. V., Kurtseva N. N. *Diagrammy sostoyaniya silikatnykh sistem, spravochnik* [Diagrams of the state of silicate systems. Handbook]. Moscow, Leningrad, Nauka Publ, 1969, Iss. First: Dvoynyye sistemy [Dual systems], 549 p.
15. Berezhnoy A. I. *Sitally i fotositally* [Sital and photositals]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ, 1981, 464 p.

Поступила (received) 16.08.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Вплив температури термообробки на фазовий склад і структуру зразків з набивної маси на основі ZrO_2 , стабілізованого комбінованою добавкою CaO і MgO , на фосфатній зв'язці / В. В. Мартиненко, В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Д. А. Шишковский, В. В. Варганов, Э. Л. Карякіна, Т. Г. Тишина, Н. К. Терлецка // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 74 – 86. – Бібліогр.: 15 назв. – ISSN 2079-0821.

Влияние температуры термообработки на фазовый состав и структуру образцов из набивной массы на основе ZrO_2 , стабилизированного комбинированной добавкой CaO и MgO , на фосфатной связке / В. В. Мартыненко, В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Д. О. Шишковский, В. В. Варганов, Э. Л. Карякина, Т. Г. Тишина, Н. К. Терлецкая // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 74 – 86. – Бібліогр.: 15 назв. – ISSN 2079-0821.

Influence of the heat treatment temperature on the phase composition and structure of the samples of the ram mass based on ZrO_2 stabilized by the combined addition of CaO and MgO on a phosphate binder /

V. V. Martynenko, V. V. Primachenko, I. G. Shulik, D. A. Shishkovskiy, V. V. Varganov, E. L. Karyakina, T. G. Tishina, N. K. Terletskaia // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2017. – No 48 (1269). – P. 74 – 86. – Bibliogr.: 15 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Мартиненко Валерій Владленович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО „УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГNETРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО”, директор; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Мартынченко Валерий Владленович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», директор; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Martynenko Valery Vladlenovich – Candidate of Technical Sciences (PhD), Senior Researcher, PUBLIC JOINT STOCK COMPANY “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Director; tel.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Примаченко Володимир Васильович – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО „УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГNETРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО”, головний науковий співробітник; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Примаченко Владимир Васильевич – доктор технических наук, старший научный сотрудник, ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», главный научный сотрудник; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Primachenko Vladimir Vasilevich – Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher of PUBLIC JOINT STOCK COMPANY “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Chief Researcher; tel.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Шулик Ірина Германівна – кандидат технічних наук, ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО „УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГNETРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО”, завідувач лабораторії; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Шулик Ирина Германовна – кандидат технических наук, ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», заведующая лабораторией; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Shulik Irina Germanivna – Candidate of Technical Sciences (PhD), PUBLIC JOINT STOCK COMPANY “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Head of Laboratory; tel.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Шишковський Дмитро Олексійович – ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО „УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГNETРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО”, молодший науковий співробітник; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Шишковский Дмитрий Алексеевич – ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», младший научный сотрудник; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Shishkovskiy Dmitry Alekseevich – PUBLIC JOINT STOCK COMPANY “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Junior Researcher; tel.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Варганов Володимир Валентинович – кандидат технічних наук, ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО „УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГNETРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО”, виконуючий обов’язки завідувача лабораторії; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Варганов Владимир Валентинович – кандидат технических наук, ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», исполняющий обязанности заведующего лабораторией; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Varganov Volodymyr Valentynovich – Candidate of Technical Sciences (PhD), PUBLIC JOINT STOCK COMPANY “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Acting Head of Laboratory; tel.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Карякіна Елеонора Леонідівна – ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО „УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО”, старший науковий співробітник; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Карякина Элеонора Леонидовна – ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», старший научный сотрудник; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Karyakina Eleonora Leonidovna – PUBLIC JOINT STOCK COMPANY “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Senior Researcher; tel: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Тишина Тетяна Георгіївна – ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО „УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО”, провідний інженер; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Тишина Татьяна Георгиевна – ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», ведущий инженер; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Tishina Tetyana Georgievna – PUBLIC JOINT STOCK COMPANY “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Leading Engineer; tel: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Терлецька Наталія Карпівна – ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО „УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ВОГНЕТРИВІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО”, провідний інженер; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Терлецкая Наталья Карповна – ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО», ведущий инженер; тел.: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

Terletskaia Natalia Karpovna – PUBLIC JOINT STOCK COMPANY “THE UKRAINIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”, Leading Engineer; tel: (057) 700-34-40; e-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net.

УДК 666.3

*М. І. РИЩЕНКО, О. Ю. ФЕДОРЕНКО, Л. О. БІЛОСТОЦЬКА, К. Б. ДАЙНЕКО, К. С. ПОЛУХІНА***ОБ'ЄМНЕ ЗАБАРВЛЕННЯ КЛІНКЕРНОЇ ЦЕГЛИ З ВИКОРИСТАННЯМ ТЕХНОГЕННОЇ СИРОВИНИ**

Встановлена можливість використання відходів різних виробництв для отримання темнозабарвленої клінкерної цегли методом об'ємного забарвлення маси. Показана ефективність комбінування відходів, що містять барвні оксиди (CoO , MnO_2 , Cr_2O_3), що дозволяє отримувати вироби чорного і коричневого кольорів. Визначено граничний вміст використаних відходів в складі керамічних мас, при якому забезпечується заданий рівень експлуатаційних характеристик клінкерної цегли (водопоглинання не більше 5 %; міцність на стиск – більше 30 МПа, морозостійкість – більше 150 циклів). Встановлено склад кольороутворюючих фаз клінкерних керамічних матеріалів (гематит, гаусманіт), що сприяють підвищенню насиченості кольору виробів.

Ключові слова: техногенна сировина, клінкерна цегла, об'ємне забарвлення маси, експлуатаційні властивості, фазовий склад, кольороутворююча фаза.

Установлена возможность использования отходов различных производств для получения темноокрашенного клинкерного кирпича методом объемного окрашивания массы. Показана эффективность комбинирования отходов, содержащих красящие оксиды (CoO , MnO_2 , Cr_2O_3), что позволяет получать изделия черного и коричневого цветов. Определено предельное содержание используемых отходов в составе керамических масс, при котором обеспечивается заданный уровень эксплуатационных характеристик клинкерного кирпича (водопоглощение не более 5 %; прочность на сжатие – более 30 МПа, морозостойкость – более 150 циклов). Установлен состав цветонесущих фаз клинкерных керамических материалов (гематит, гаусманит), способствующих повышению насыщенности цвета изделий.

Ключевые слова: техногенное сырье, клинкерный кирпич, объемное окрашивание массы, эксплуатационные свойства, фазовый состав, цветонесущая фаза.

The work is devoted to the important problem of the color range expanding of clinker ceramic materials. The possibility of obtaining black and brown clinker bricks by staining in the mass of low-melting polymineral clays with additives of technogenic materials, as alternatives to expensive ceramic pigments, has been investigated. Complex tests of clay raw materials of the Verkhnesyrovat deposit (Sumska) showed of the obtaining possibility on their basis at a temperature of 1075 – 1100 °C densely sintered ceramic materials that meet the requirements of the current standards for clinker bricks. The possibility of using waste from various industries for obtaining dark-colored clinker bricks by the method of mass volume staining is established. The efficiency of combining wastes, containing coloring oxides (CoO , MnO_2 , Cr_2O_3), to produce products of black brown colors is shown. The maximum content of wastes used in the ceramic masses composition, at which provides the given level of clinker brick operating properties (water absorption is not more than 5 %, compressive strength is more than 30 МПа, frost resistance is more than 150 cycles) is determined. The composition of color-bearing phases of clinker ceramic materials (hematite, gausmanite, cobaltous oxide), which contribute to an increase in color saturation of products, is established. The quantitative ratios of the investigated wastes (with their total content in the raw composition within 6 wt. %), which ensures the production of black and brown products with a high sintering degree and a complex of performance characteristics, are established.

Keywords: technogenic raw materials, clinker brick, mass volume, operating properties, phase composition, coloring phase.

Вступ. Сучасний ринок стінової кераміки відрізняється великою кількістю виробів різного призначення і кольору, серед яких кераміка темних тонів займає особливе місце. В Європі для будівництва споруд віддають перевагу цеглі темного, іноді чорного забарвлення, завдяки чому будівля виглядає незвичайно і вишукано.

Висока вартість цієї продукції за рахунок використання вартісних пігментів гальмує її широке впровадження у виробництво. Для зниження вартості виробів застосовують як правило недорогі пігменти мінерального походження [1]. За кордоном, зокрема в Іспанії, Італії, Бельгії, цеглу темних кольорів отримують завдяки використанню вулканічної глини. Для отримання чорного кольору іноді в легкотопку глину додають карбонвмісні добавки, наприклад крохмаль, сахарозу, льняне масло тощо [2].

З високозалізистих червоновипальних глин можна отримувати темну цеглу завдяки технології реду-

ційного випалу. Дана технологія відноситься до поверхневого забарвлення і дозволяє виготовляти цеглу різноманітних тонів від темно-червоного до чорного кольору [3 – 4].

Указані способи отримання кольорової цегли мають ряд недоліків. Так, поверхневі способи характеризуються складністю технології, наявністю великої кількості допоміжного обладнання і відносно невисокою довговічністю виробів. Матеріали для покриття як правило високовартісні і дефіцитні. Цеглу з поверхневим покриттям недоцільно застосовувати для масового виробництва.

Об'ємні способи більш економічні і можуть застосовуватись в технологіях діючих підприємств. Відмінна перевага об'ємного забарвлення – в його довговічності у порівнянні з двошаровим, ангобованим або полив'яним покриттям [5]. Об'ємне забарвлення найчастіше не вимагає застосування вартісних і дефіцитних матеріалів, оскільки як забарвлюючі до-

бавки можуть використовуватись відходи різних галузей промисловості [6].

Метою даної роботи є отримання об'ємно-забарвленої керамічної цегли темного кольору на основі вітчизняної сировини і відходів різних виробництв.

Матеріали і методи дослідження. При розробці керамічних мас як сировину використовували глину Верхньосироватського родовища (Сумська обл.) та техногенні матеріали:

- відхід каталізатору гідрування сірковмісних органічних сполук ГПС-4Ш (ТОВ «Алвіго»);

- відхід каталізатору синтезу метанолу ДВЗМ6 (ПАТ «Северодонецьке об'єднання АЗОТ»)

- відхід ВМР видобування манганової руди (Орджонікідзевський ГЗК);

Відомості щодо хімічного складу глини та відходів, що використовувались при виконанні роботи, наведені в таблиці 1 та в таблиці 2.

Таблиця 1 – Хімічний склад глинистої сировини Верхньосироватського родовища

Сировина	Вміст оксидів за хімічним аналізом, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	в. п. п.
Суглинок жовтий	66,81	10,04	3,48	0,78	5,18	0,68	0,95	1,89	5,94
Глина темно-бура	62,26	12,80	5,85	0,86	1,27	0,75	0,84	1,82	5,93
Глина червоно-бура	62,85	13,16	6,10	0,87	1,53	0,77	0,87	1,78	5,86
Глина сіра	62,52	13,41	6,16	0,88	1,32	0,69	0,81	1,49	6,10

Таблиця 2 – Хімічний склад відходів каталізаторів органічного синтезу

Назва та походження відходу	Вміст сполук на прожарену речовину, %						
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MoO ₃	Cr ₂ O ₃	CoO	MnO
Відхід органічного синтезу ГПС-4Ш	–	–	–	10,7	–	2,55	–
Відхід каталізатору синтезу метанолу ДВЗМ6	–	–	80,0	–	20,0	–	–
Відхід видобування манганової руди ВМР	–	–	–	–	–	–	85,0

В ході роботи застосовували методи досліджень у відповідності до відомих інструкцій, технічних умов і діючих стандартів. Дослідження кераміко-технологічних властивостей глинистої сировини і техногенних відходів проводили з використанням методів випробувань, визначених ГОСТ 21216-2014, а також відомих і поширених в технології силікатів нестандартизованих методик. Зокрема визначення характеристик колірності зразків клінкеру вимірювали за допомогою портативного колориметру Chroma meter CR-410.

Результати досліджень і їх обговорення. Рентгенофазовими дослідженнями глинистої сировини Верхньосироватського родовища (рис. 1) у складі дослідних зразків ідентифіковано глинисті мінерали (каоолініт і гідрослюда); монтморилоніт міститься в усіх матеріалах окрім червоно-бурої глини. Неглиниста складова представлена кварцом, кальцитом, польовими шпатами. Крім того, мінеральний склад суглинка жовтого характеризується наявністю чисельних піків альбіту, а глини сірої – чисельних піків плагіоклазу.

Проведені дослідження показали, що за існуючою класифікацією з суглинок відноситься до помірнопластичних легкоплавких глинистих матеріалів (показник вогнетривкості нижче 1350 °С, число пластичності 8,7), а глини – до тугоплаткової сировини (показник во-

гнетривкості в межах 1350 ÷ 1580 °С), яка є більш пластичною (число пластичності 16,4 – 20,4). Тому при використанні як основної сировини суглинка Верхньосироватського родовища, для поліпшення формувальності здатності мас при виготовленні клінкерних виробів пластичним методом, необхідно додавання до керамічних мас більш пластичних глини. Це дозволить не тільки досягти максимального ступеня спікання, але й розширити інтервал спікання мас, що є однією з необхідних умов одержання бездефектних виробів при тривалому режимі випалу будівельної кераміки. Наявність в суглинку крупнозернистих включень карбонатів призводить до появи на зразках «дутика». Для запобігання виникнення цього дефекту необхідна ретельна тонка переробка сировини, наприклад із застосуванням вальців супертонкого помелу.

На підставі отриманих даних зроблено висновок, що в цілому, глини Верхньосироватського родовища придатні для використання в якості основної сировини у виробництві клінкерної керамічної цегли за умови підбору композицій з суглинка і більш пластичних глини вказаного родовища.

Підготовка керамічних мас здійснювалась за сухим способом, який передбачав подрібнення сировини, дозування компонентів, складання та усереднення шихт, зволоження та перемішування до отримання маси з вологістю 22 %.

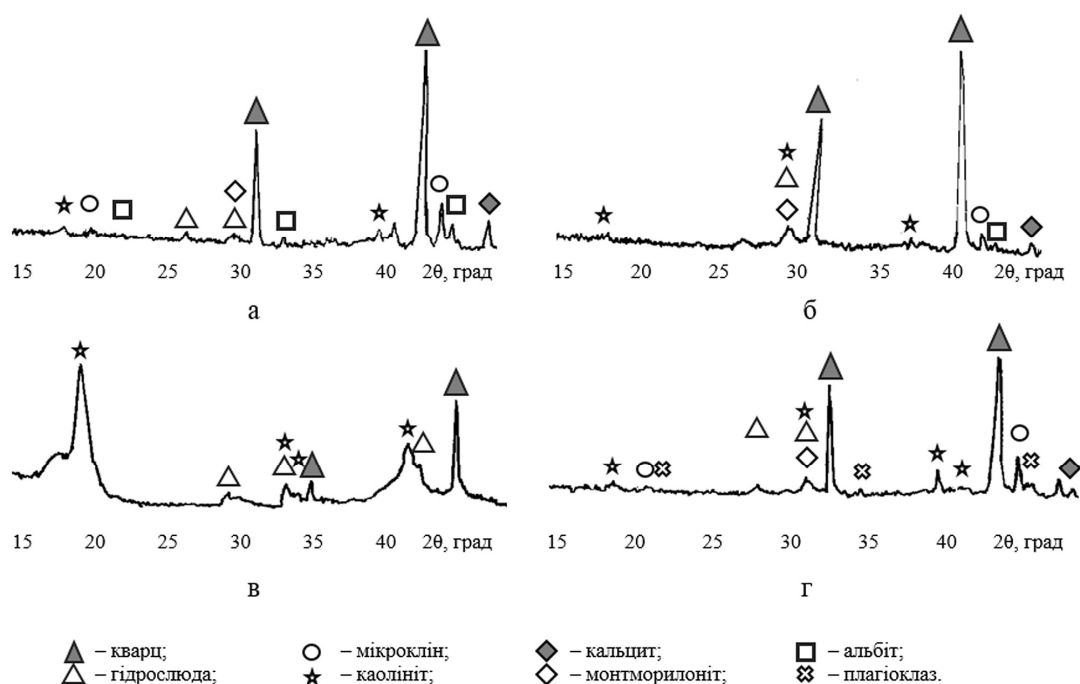


Рис. 1 – Фрагменти рентгенограм дослідних глин Верхньосироватського родовища: а – суглинок жовтий; б – глина темно-бура; в – глина червоно-бура; г – глина сіра.

Виготовлення лабораторних зразків у вигляді кубів розміром 50 × 50 × 50 мм та плиток розміром 100 × 40 × 10 мм відбувалось методом пластичного формування на лабораторному пресі із зусиллям формування 2 МПа.

Випал зразків здійснювали за температури 1100 °С у лабораторній муфельній печі. Випал тривав протягом 9 годин з витримкою в зоні максимальних температур 1 година. Після випалу визначали властивості, що обумовлюють якість клінкерних керамічних виробів: водопоглинання, лінійну усадку та межі міцності на стиск та згин, а також характеристики, що визначають колір отриманої кераміки.

Оскільки забарвлення в масі клінкерних керамічних виробів є досить матеріалоємним способом, як компонент-барвник використовували відходи каталізаторів органічного синтезу, що містять оксид кобальту та хрому.

Перед використанням відходи прожарювали при 550 °С для видалення залишків органічних речовин.

Як базова обрана шихта, яка використовується на ТОВ «Керамейя» (Сумська обл.) для виготовлення клінкерної цегли марки «Рубін».

До складу цієї шихти входять наступні компоненти, мас. %: суглинок бурий – 22; глина темно-бура – 48; глина ДВК-2F – 30.

Розрахунковий хімічний склад є наступним, мас. %: SiO₂ – 66,67; Al₂O₃ – 14,24; Fe₂O₃ – 4,62; TiO₂ – 1,38; CaO – 3,20; MgO – 0,75; Na₂O – 0,94; K₂O – 1,84; в.п.п. – 6,34.

Визначені властивості зразків, виготовлених з шихти марки «Рубін» та випалених при 1075 °С: уявна щільність 2000 кг/м³, водопоглинання – 4 %; вогнева усадка – 9,8 %; міцність на стиск – 35 МПа; міцність на згин – 5 МПа, морозостійкість – більше 150 циклів.

На основі шихти «Рубін», розроблено три серії мас, в яких варіювали комбінації відходів та їх кількість.

Шихтовий склад сировинних композицій поданий в таблиці 3.

Таблиця 3 – Склади сировинних композицій

Сировинні матеріали	Вміст компонентів, мас. %									
	М-1	К-1	Х-1	КМ-1	КМ-2	МХ-1	КХ-1	КХМ-1	КХМ-2	КХМ-3
Шихта «Рубін» (ТОВ «Керамейя»)	97	95	95	94	92	94	94	85	88	88
Відхід ВМР	3	–	–	3	3	3	–	6	3	3
Відхід ГПС-4Ш	–	5	–	3	5	–	3	3	5	4
Відхід ДВЗМ6	–	–	5	–	–	3	3	6	4	5

Зразки у вигляді циліндрів діаметром 20 мм і висотою 10 мм формували пластичним способом з мас з

вологістю 20 %. Після сушки в сушильній шафі до залишкової вологості не більше 2 % зразки випалюва-

ли в муфельній печі з витримкою при максимальній температурі 1075 °С впродовж 30 хв. Охолодження зразків здійснювали разом із піччю. Загальна тривалість випалу складала 9 год. Для випалених зразків визначали водопоглинання, загальну усадку та характеристики колірності за системою LAB (табл. 4).

Результати досліджень свідчать про можливість отримання клінкерних виробів темно-коричневого кольору холодного відтінку при введенні до складу маси 5 мас. % кобальтвмісного відходу ГПС-4Ш (зразок К-1). При введенні в масу добавки відходу манганової руди в кількості 3 мас. % зразки набувають темно-коричневого забарвлення теплого відтінку (зразок М-1). Використання комбінації цих відходів у співвідношенні 1 : 1 (зразок КМ-1) дозволяє отримати

клінкерні матеріали, колір яких найбільш наближений до чорного. Назва цього кольору відповідно до загальноновживаної класифікації HTML-кольорів з урахуванням числових характеристик колірності, визначених за системою LAB, визначена як «димчато-чорний».

Зразок КМ-2 за шкалою колірності також визначений як «димчато-чорний», проте збільшення у складі маси відходу ГПС-4Ш до 5 мас. % призвело до розрихлення структури матеріалу. Як наслідок – водопоглинання зразків цієї серії складає 17,3 %, що є неприпустимим для клінкерної цегли.

Введення хромвмісного відходу ДВЗМ6 в кількості 5 мас. % майже не впливає на колір зразка Х-1.

Таблиця 4 – Властивості зразків, випалених за температури 1075 °С

Властивості	Шифр зразків										
	Шихта «Рубін»	М-1	К-1	Х-1	КМ-1	КМ-2	МХ-1	КХ-1	КХМ-1	КХМ-2	КХМ-3
Загальна усадка, %	10,8	6,0	1,6	1,7	8,0	5,0	2,0	1,75	3,8	6,8	2,15
Водопоглинання, %	4,0	4,42	14,4	24,6	4,75	17,3	20,7	26,2	7,11	6,6	20,99
Характеристики колірності: L, %	21,91	3,63	12,57	19,2	7,22	12,57	6,51	11,81	10,61	7,51	22,42
A	16,63	4,68	0,69	18,31	0,32	0,69	0,82	10,1	0,54	0,32	7,31
B	11,87	2,32	5,63	12,15	3,51	5,63	3,77	7,46	4,42	3,50	11,34
Колір (за візуальним сприйняттям)	червоно-коричневий	коричневий з бордовим відтінком	темно-коричневий з сірим відтінком	світло-коричневий	димчато-чорний чорний (бістр)	димчато-чорний (бістр)	темно-коричневий з сірим відтінком	червоно-коричневий	коричневий з сірим відтінком	димчато-чорний чорний (бістр)	зеленувато-коричневий (умбра)

Його використання в комбінації з іншими відходами також не дає бажаного результату (зразки КХ-1 та КХМ-3 забарвлені у червоно-коричневий та зеленувато-коричневий кольори). Виключення становить зразок МХ-1, який завдяки введенню відходів видобування манганової руди та хромвмісного відходу ДВЗМ6 у співвідношенні 1 : 1 набуває темно-коричневого забарвлення.

Дослідження потрійних комбінацій відходів показали, що для забарвлення клінкерних виробів в чорний колір придатною є лише одна з трьох досліджених комбінацій (КХМ-2), в якій вміст компонентів є наступним, мас. %: шихта «Рубін» – 88; відхід манганвмісний – 3; відхід кобальтвмісний – 5; відхід хромвмісний – 4.

Зразок, випалений з маси КХМ-2 за температури 1075 °С, характеризується водопоглинанням 6,6 % та загальною усадкою $L_{\text{заг}} = 6,8 \%$.

Можна припустити, що збільшення температури випалу до 1100 °С дозволить покращити спікання ви-

робів на основі вказаної маси, а здійснення випалу в умовах відновлювального пічного середовища сприятиме отриманню більш чистого чорного кольору.

З використанням рентгенофазового аналізу порівнювали фазові склади заводської маси (шихта «Рубін») і розробленої експериментальної димчато-чорного кольору (шихта КМ-1). В результаті розшифровки рентгенограм у складі зразка клінкеру червоно-коричневого кольору ідентифіковано наступні фази: кварц (0,425; 0,334; 0,245; 0,228; 0,212; 0,197 нм); гематит (0,269; 0,251; 0,243; 0,220; 0,169; 0,148 нм). В невеликій кількості присутній кристобаліт, як продукт поліморфних перетворень кварцу (0,410; 0,251 нм). Фазовий склад клінкеру димчато-чорного кольору представлений переважно мулітом (0,54; 0,344; 0,270; 0,255; 0,243; 0,230; 0,220 нм), і кварцом (0,426; 0,335; 0,246; 0,228; 0,224; 0,213; 0,198 нм).

Як кольороутворюючі фази у складі отриманих клінкерних матеріалів присутні прості сполуки у вигляді оксидів (гематит (0,268; 0,251; 0,242; 0,221;

0,169 нм), гаусманіт (0,487; 0,297; 0,255; 0,161; 0,148 нм), оксид кобальту (0,231; 0,246; 0,151 нм)), що утворюються внаслідок поліморфних перетворень при нагріванні сировинних матеріалів.

Висновки

Результати експериментальних досліджень свідчать про те, що для отримання клінкерної цегли чорного кольору шляхом об'ємного забарвлення маси найбільш придатними є маси, склад яких містить комбінацію відходів ВМР і ГПС-4Ш у співвідношенні 1 : 1 із сумарним максимальним вмістом 6 мас. %.

Список літератури

1. Гурський Д. С. Металічні і неметалічні корисні копалини України: в 3 т. / [Гурський Д. С., Єсипчук К. Ю., Калінін В. І. та ін.]. – Київ-Львів: Центр Європи, 2006. – Т. 2. Неметалічні корисні копалини. – 552 с.
2. Петряков В. Г. К вопросу об улучшении потребительских свойств керамического кирпича, модифицированного органоминеральной добавкой / В. Г. Петряков, Р. А. Гильмутдинова // Башкирский химический журнал. Серия: Строительство. Архитектура. – 2009. – Т. 16, № 1. – С. 82 – 85.
3. Зубехин А. П. Влияние окислительно-восстановительных условий обжига на фазовый состав железа и цвет керамического кирпича / А. П. Зубехин, Н. Д. Яценко, К. А. Веревкин // Строительные материалы. – 2011. – № 8. – С. 8 – 12.
4. Heilemann G. Reduktionsbrand für Vormauerziegel und Pflasterklinker. Keramische Zeitschrift, 2003, Vol. 55, No 2, pp. 100 – 103.
5. Пицц И. В. Методы окрашивания керамического кирпича / [И. В. Пицц, Г. Н. Масленникова, Н. А. Гвоздева и др.] // Стекло и керамика. – 2007. – № 8. – С. 15 – 18.
6. Яценко Н. Д. Научные основы ресурсосберегающих технологий стеновой и облицовочной керамики и управление ее свойствами: автореф. дисс. на соискание науч. степ. докт. техн. наук: спец. 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / Яценко Наталья Дмитриевна; Южно-Российский гос. политех.

ун-т (Новочеркасский политех. Ин-т) им. М. И. Платова. – Ростов-на-Дону, 2015. – 47 с.

References (transliterated)

1. Hurs'kyi D. S., Yesypchuk K. Yu., Kalinin V. I., Kulish Ye. O., Chumak D. M., Shumlyans'kyi V. O. *Metalichni i nemetalichni korysni kopalyny Ukrainy* [Metallic and nonmetallic minerals of Ukraine: 3 Vols. Vol. 2. Nonmetallic minerals]. Kyiv-L'viv, Tsentr Yevropy Publ., 2006, 552 p.
2. Petryakov V. G., Gilmudinova R. A. K voprosu ob uluchshenii potrebitel'skikh svoystv keramicheskogo kirpicha, modifitsirovannogo organomineral'noj dobavkoj [To issue of improving of consumer properties of ceramic bricks]. *Bashkirskij himicheskij zhurnal. Seriya : Stroitel'stvo. Arhitektura*. 2009, Vol. 16, No 1, pp. 78 – 81.
3. Zubehin A. P., Jatsenko N. D., Verevkin K. A. Vliyanie oksislitel'no-vosstanovitel'nykh uslovij obzhiga na fazovyy sostav zheleza i cvet keramicheskogo kirpicha [Influence of Oxidation-Reduction Conditions of Roasting on a Phase Composition of Iron and Color of Ceramic Brick]. *Stroitel'nye materialy*. 2011, No 8, pp. 8 – 12.
4. Heilemann G. *Reduktionsbrand für Vormauerziegel und Pflasterklinker*. *Keramische Zeitschrift*, 2003, Vol. 55, No 2, pp. 100 – 103.
5. Pishch I. V., Maslennikova G. N., Gvozdeva N. A., Klimosh Yu. A., Baranovskaya E. I. *Methods of dyeing of ceramic bricks*. *Glass and Ceramics*, 2007, Vol. 64, No 7 – 8, pp. 270 – 273.
6. Jatsenko N. D. *Nauchnye osnovy resursosberegajushhih tehnologij stenovoj i oblicovочноj keramiki i upravlenie ee svoystvami: avtor-ref. diss. na soiskanie nach. step. dokt. tehn. nauk: spets. 05.23.05 "Stroitel'nye materialy i izdelija"* [Scientific foundations of resource-saving technologies of wall and facing ceramics and management of its properties. Abstract of a thesis dr. eng. sci. diss. 05.23.05 "Building materials and products"]. Rostov-na-Donu, 2015. 47 p.

Надійшла (received) 15.11.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Об'ємне забарвлення клінкерної цегли з використанням техногенної сировини / М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко, Л. О. Білостоцька, К. Б. Дайнеко, К. С. Полухіна // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 48 (1269). – С. 87 – 92. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Объемное окрашивание клинкерного кирпича с использованием техногенного сырья / М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, Л. А. Белостоцкая, Е. Б. Дайнеко, Е. С. Полухина // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 48 (1269). – С. 87 – 92. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Volume staining of clinker bricks using technogenic raw materials / M. I. Ryshchenko, O. Yu. Fedorenko, L. O. Bilostots'ka, K. B. Daineko, K. S. Polukhina // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, chemical engineering and ecology. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017. – No 48 (1269). – P. 87 – 92. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Рищенко Михайло Іванович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків; тел.: (066) 110-61-43; e-mail: ceramkaf@gmail.com

Рыщенко Михаил Иванович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков; тел.: (066) 110-61-43; e-mail: ceramkaf@gmail.com

Ryshchenko Michail Ivanovich – Doctor of Technical Sciences, Full Professor, Head of Department Technology of ceramics, refractories, glass and enamels, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv; tel.: (066) 110-61-43; e-mail: ceramkaf@gmail.com

Федоренко Олена Юрївна – доктор технічних наук, професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків; тел.: (050) 713-03-35; e-mail: fedorenko_e@ukr.net

Федоренко Елена Юрьевна – доктор технических наук, профессор кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков; тел.: (050) 713-03-35; e-mail: fedorenko_e@ukr.net

Fedorenko Olena Yuriyivna – Doctor of Technical Sciences, Full Professor of Department Technology of ceramics, refractories, glass and enamels, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv; tel.: (050) 713-03-35; e-mail: fedorenko_e@ukr.net

Білостоцька Любов Олександрівна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник, м. Харків; тел.: (068) 892-23-86; e-mail: ceramkaf@gmail.com

Белостоцкая Любовь Александровна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший научный сотрудник, г. Харьков; тел.: (068) 892-23-86; e-mail: ceramkaf@gmail.com

Bilostots'ka Lyubov Oleksandrivna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Senior Researcher, Kharkiv, tel.: (068) 892-23-86; e-mail: ceramkaf@gmail.com

Дайнеко Катерина Борисівна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», науковий співробітник, м. Харків; тел.: (099) 264-56-10; e-mail: Caterine@i.ua

Дайнеко Екатерина Борисовна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», научный сотрудник, г. Харьков; тел.: (099) 64-56-10; e-mail: Caterine@i.ua

Daineiko Kateryna Borysivna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Researcher, Kharkiv, tel.: (099) 264-56-10; e-mail: Caterine@i.ua

Полухіна Катерина Сергіївна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент, м. Харків; тел.: (050) 960-09-29; e-mail: ceramkaf@gmail.com

Полухина Екатерина Сергеевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», студент, г. Харьков; тел.: (050) 960-09-29; e-mail: ceramkaf@gmail.com

Polukhina Kateryna Serhiyivna – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Student, Kharkiv, tel.: (050) 960-09-29; e-mail: ceramkaf@gmail.com

УДК 666.762

*Г. Н. ШАБАНОВА, В. В. ПОВШУК, Д. А. БРАЖНИК***ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕАКЦИЙ АНТИОКСИДАНТОВ AL, SiC, Ni, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРАХ ДО ТЕМПЕРАТУР 1000 К**

В статті наведено дані о можливості одночасного використання антиоксидантних домішок Al, SiC, Ni при підвищенні температури до 1000 К. Шляхом виконання термодинамічного аналізу різних реакцій хімічної взаємодії антиоксидантів визначена термодинамічна можливість їх сумісного використання, пріоритетність перебігу реакції окиснення алюмінію та термодинамічна вірогідність фазоутворення діоксиду кремнію, оксиду та діоксиду вуглецю. Обговорюються питання взаємодії антиоксидантів зі сполуками, що входять до складу периклазовуглевуглевих вогнетривів, а також можливість їх взаємодії поміж собою.

Ключові слова: периклазовуглецеві, антиоксиданти, фаза, термодинамічна вірогідність, температура, карбіди, вуглець.

В статье приводятся данные о возможности одновременного использования антиоксидантных добавок Al, SiC, Ni при повышении температуры до 1000 К. Путем выполнения термодинамического анализа различных реакций химического взаимодействия антиоксидантов определена термодинамическая возможность их совместного использования, приоритетность протекания реакции окисления алюминия и термодинамическая вероятность фазообразования диоксида кремния, оксида и диоксида углерода. Обсуждаются вопросы взаимодействия антиоксидантов с соединениями, входящими в состав периклазоуглеродистых огнеупоров, а также возможность их взаимодействия между собой.

Ключевые слова: периклазоуглеродистые, антиоксиданты, фаза, термодинамическая вероятность, температура, карбиды, углерод.

The article presents data on the possibility of simultaneous using of antioxidant additives Al, SiC, Ni during increase temperatures up to 1000 K. By implementation of thermodynamic analysis of the chemical interaction various reactions of antioxidants, the thermodynamic possibility of their joint using, the priority of the oxidation of aluminum reaction and the thermodynamic probability of phase formation of silicon dioxide, carbon dioxide and carbon monoxide are determined. The smallest thermodynamic probability of oxidation of nickel is determined. The questions of interaction of antioxidants with compounds included in periclase-carbon refractories and the possibility of their interaction between themselves are discussed. The possibility of the appearance of an aluminum melt with during of increase temperature up to 933 K is indicate. The thermodynamic probability of formation of aluminum carbide from a liquid phase is considered and confirmed. The authors considered the structure of the state diagram of the system Ni – Al. The main phases, the features of their interaction with each other and the field of existence are described. A conclusion is made about the impossibility of chemical interaction between aluminum and nickel.

Keywords: periclase-carbon, antioxidants, phase, thermodynamic probability, temperature, carbides, carbon.

Введение. Возрастание стойкости периклазоуглеродистых материалов в условиях действия высоких температур определяется возможностью устойчивости углерода к окислению вследствие действия антиоксидантов. Известно, что в качестве антиоксидантов возможно использование различных добавок таких как B_4C , Al, SiC и Ni [1, 2]. Авторами предполагается, что для увеличения службы периклазоуглеродистых огнеупоров перспективным решением является использование совместного действия антиоксидантов Al, SiC и Ni.

Огнеупоры представляют собой поликомпонентные системы, в которых протекают различные физико-химические процессы их формирования структуры, фазового состава и одновременного их износа.

Срок службы огнеупорных изделий лимитируется не только термомеханическим износом, но и химическим взаимодействием материала с окружающей средой. Поэтому необходимо изучение изменения термодинамических параметров огнеупоров под воздействием внешних факторов, которые позволяют в дальнейшем оценивать износостойкость огнеупорных материалов, т.е. способность сохранять устойчивость

максимально возможное время. В случае использования периклазоуглеродистой футеровки сталеплавильной печи предполагается взаимодействие ее с реагентами плавки, т.е. химическим взаимодействием компонентов огнеупора – MgO , SiO_2 , Al_2O_3 и других антиоксидантных добавок – Al, Ni и SiC с твердым углеродом, что протекает в процессе окисления графита, коксования феноформальдегидной смолы, а также продуктов ее деструкции до температуры 1000 К при формировании структуры материала.

Цель исследования. Поэтому, представляется целесообразным рассмотреть изменение термодинамических параметров химического взаимодействия антиоксидантов, входящих в состав периклазоуглеродистых огнеупоров с кислородом при повышении температуры, а также с углеродом, входящего в состав формирующегося материала, что позволит прогнозировать целесообразность использования рассматриваемых добавок.

Методы исследования. Для термодинамических расчетов использовали данные приведенные в таблице 1. Рассматриваемые реакции представлены в таблице 2, в той же таблице представлены функциональ-

ное выражение термодинамического потенциала, без учета изменения температурной зависимости изменения теплоемкости. Результаты изменения температурной зависимости термодинамического потенциала представлены на рисунке 1.

Результаты и обсуждения. Как видно из рисунка 1 рассматриваемые химические реакции 1 – 6 термодинамически вероятны. Реакции 5 и 6, которые характеризуют окисление углерода, стремятся к увеличению термодинамической возможности их протека-

ния. Наибольшая термодинамическая вероятность протекания наблюдается для реакции 3 (окисление алюминия), наименьшая термодинамическая вероятность протекания для реакции 4 (окисление никеля).

В отличие от реакции 3 реакции 1 и 2 менее термодинамически вероятны, но прогнозируют фазообразование SiO_2 , формирование которого сопровождается увеличением объема, т.е. способствует уплотнению материала огнеупора при увеличении температуры до 1000 К.

Таблица 1 – Термодинамические константы веществ

№	Вещество	$-\Delta H_{f298}$, Дж/(моль)	ΔS_{298} , Дж/(моль·К)	Источник
1	SiC	66,1	16,61	3
2	O	0	205,035	4
3	CO	110,51	198,0	4
4	SiO_2	906,585	41,87	5
5	CO_2	393,69	213,82	4
6	Ni	0	29,87	4
7	NiO	239,74	37,99	7
8	Al	0	28,4	6
9	Al_2O_3	1676,8	50,95	5
10	C	0	5,69	6

Таблица 2 – Функциональные зависимости термодинамического потенциала для реакций взаимодействия антиоксидантов с кислородом

№ реакции	Химическая реакция	Функциональная зависимость термодинамического потенциала, кДж/моль
1	$2 \text{ SiC} + 3 \text{ O}_2 = 2 \text{ SiO}_2 + 2 \text{ CO}$	$-1901,99 + 0,1686 \cdot T$
2	$\text{SiC} + 2 \text{ O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	$-1186,51 + 0,1711 \cdot T$
3	$4 \text{ Al} + 3 \text{ O}_2 = 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$	$-3353,6 + 0,6268 \cdot T$
4	$2 \text{ Ni} + \text{O}_2 = 2 \text{ NiO}$	$-479,48 + 0,1889 \cdot T$
5	$2 \text{ C} + \text{O}_2 = 2 \text{ CO}$	$-221,02 - 0,1889 \cdot T$
6	$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	$-393 - 0,00272 \cdot T$
7	$4 \text{ Al}_{\text{ag}} + 3 \text{ C}_{\text{ss}} = \text{Al}_4\text{C}_3$	$-215,688 + 0,0418 \cdot T$

Термодинамические возможности взаимодействия компонентов периклазоуглеродистых огнеупоров – Mg, MgO, Al_2O_3 , Ni с углеродом, а также оксикарбидов Al при температурах выше 1000 К подробно изложены авторами [8].

Учитывая, что согласно [9] синтез карбидов Mg термодинамически невыгоден, а углерод с Ni образует эвтектику при температуре 1572 ± 2 К, то авторами также была рассмотрена реакция взаимодействия Al с углеродом (реакция 7, приведенная в таблице 2).

Согласно авторам [10] появление расплава Al при повышении температуры до 933 К, как представлено на рисунке 2, способствует химическому взаимодействию, согласно реакции 7. По приведенной формуле функциональной зависимости термодинамического потенциала [10], нами была рассчитана энергия Гиббса, результаты которой также представлены на рисунке 1. Согласно результатам реакции 7, протекающая с образованием карбида алюминия из жидкой

фазы термодинамически вероятна, несмотря на самые высокие значения энергии Гиббса.

Согласно автору [11] карбид алюминия является устойчивым соединением, и термодинамически вероятно его появление в процессе формирования периклазоуглеродистых материала при повышении температуры до 1000 К.

Исходя из условия одновременного присутствия в составе формирующегося периклазоуглеродистых огнеупора Ni и Al нами была рассмотрена диаграмма равновесного состояния системы Ni – Al, представленная согласно авторам [12] на рисунке 3.

Как видно из рисунка 3 в рассматриваемой системе образуется пять интерметаллических соединений – Al_3Ni , Al_3Ni_2 , AlNi (β'), AlNi_3 (α'), Al_3Ni_5 . Соединение Al_3Ni имеет постоянный состав, остальные интерметаллиды характеризуются наличием существенных областей гомогенности твердых растворов. Фаза AlNi плавится конгруэнтно при температуре 640 °С, для

остальных фаз Al_3Ni_2 , AlNi , AlNi_3 плавление проходит по перитектическим реакциям. Между фазами Al и

NiAl_3 в системе образуется эвтектика, температура которой варьируется в пределах 630 – 640 °C.

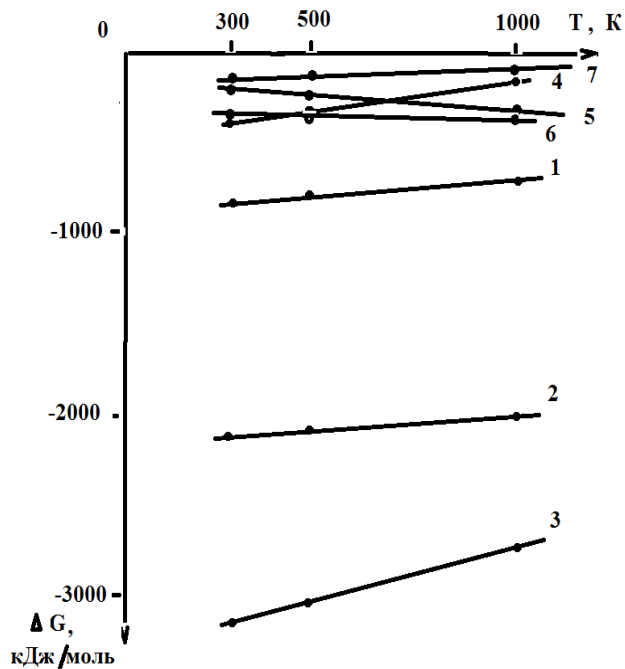


Рис. 1 – Изменения энергии Гиббса исследуемых реакций в зависимости от температуры

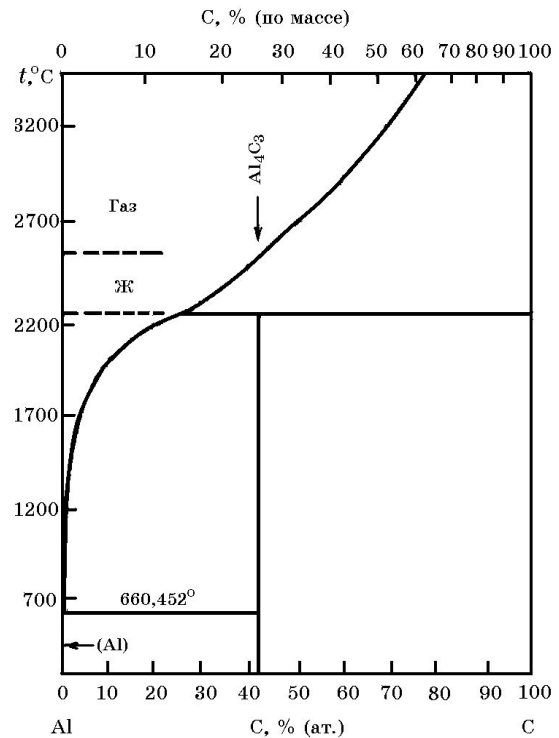


Рис. 2 – Диаграмма равновесного состояния система Al – C [10]

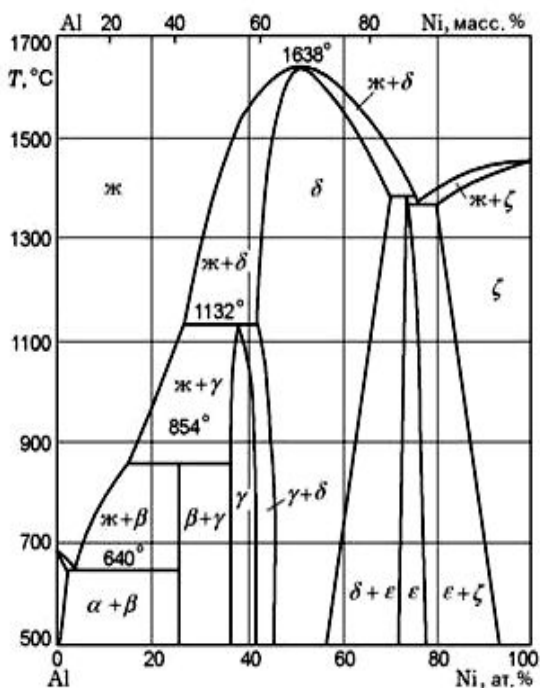


Рис. 3 – Диаграмма состояния системы Ni – Al: α – твердый раствор на основе Al, β – Al_3Ni , γ – Al_3Ni_2 , δ – AlNi , ε – AlNi_3 , ζ – твердый раствор на основе Ni по авторам [12].

Температура перитектического превращения, при котором образуется соединение Al_3Ni , равна 854 °C, а концентрация жидкой фазы, участвующей в этом прев-

ращении, 28,4 % мас. % Ni. Фаза Al_2Ni_3 образуется при температуре 1132 °C. Моноалюминид никеля (NiAl) плавится при температуре 1638 °C.

При дальнейшем понижении температуры до 1395 °C проходит перитектическая реакция, в результате которой образуется фаза AlNi_3 , которая характеризуется наличием эвтектики с фазой Ni при температуре 1380 °C.

Учитывая вышеизложенное, необходимым условием химического взаимодействия при температурах до 1000 K, является наличие фаз Al и Al_3Ni и/или Al_3Ni_2 и AlNi_3 , что предполагает невозможность химической реакции между Al и Ni.

Выводы.

Таким образом, установлено, что при одновременном введении в состав периклазоуглеродистого огнеупора антиоксидантов Al, SiC, Ni наиболее термодинамически вероятно протекание реакции окисления Al, что свидетельствует о его преобладающей возможности способствовать повышению износостойкости разрабатываемых материалов.

Также термодинамически возможно фазообразование карбида алюминия при условии появления жидкофазного алюминия в системе.

Термодинамическая вероятность фазообразова-

ния SiO_2 по реакции окисления кремния позволяет предположить уплотнение формирующегося периклазоуглеродистого огнеупора, что способствует его дальнейшему упрочнению.

Химическое взаимодействие антиоксидантов между собой не прогнозируется.

Список литературы:

1. Бамбуров В. Г. Антиоксиданты в углеродсодержащих огнеупорах / [В. Г. Бамбуров, О. В. Синцова, В. П. Семянников, В. А. Киселёв] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 2. – С. 2 – 5.
2. Семченко Г. Д. Создание комплексного антиоксиданта-модификатора жидкой фенолформальдегидной смолы для повышения стойкости периклазоуглеродистых огнеупоров / [Г. Д. Семченко, В. В. Повшук, Д. А. Бражник и др.] // Новые огнеупоры. – 2015. – № 12. – С. 21 – 24.
3. Гнесин Г. Г. Карбидкремниевые огнеупоры / Г. Г. Гнесин. – М.: Металлургия, 1977. – 104 с.
4. Рябин В. А. Термодинамические свойства веществ. Справочник / В. В. Рябин, М. А. Остроумова, Т. Ф. Свит. – Л.: «Химия», 1977. – 392 с.
5. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.
6. Стрелец Х. Л. Металлургия магния / Х. Л. Стрелец, А. Ю. Тайц, Б. С. Гуляницкий. – М.: Металлургиздат, 1960. – 480 с.
7. Куликов И. С. Термодинамика оксидов / И. С. Куликов. – М.: Металлургия, 1986. – 344 с.
8. Семченко Г. Д. Стойкие к окислению наноупрочненные периклазоуглеродистые-огнеупоры на модифицированной фенолформальдегидной смоле. Часть 4. Термодинамическая оценка фазообразования в системах $\text{Mg} - \text{O} - \text{C} - \text{Al}$, $\text{Mg} - \text{O} - \text{C} - \text{Ni}$ и $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{SiO}_2$ при использовании комплексного антиоксиданта $\text{SiC} + \text{Al} + \text{Ni}$ (NiO) / Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко, Д. А. Бражник // Новые огнеупоры. – 2017. – № 7. – С. 23 – 33.
9. Куликов И. С. Термодинамика карбидов и нитридов: справочное издание / И. С. Куликов. – Челябинск: Металлургия Челябинское отделение, 1989. – 320 с.
10. Гасик М. И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: учеб. для студентов вузов, обучающихся по специальности «Металлургия черных металлов и сплавов» / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев. – М.: СП Интернет Инжиниринг, 1999. – 764 с.
11. Кащеев И. Д. Окидноуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. – М.: Интернет Инжиниринг, 2000. – 265 с.
12. Ковалев О. Б. Металлохимический анализ реакционного взаимодействия в смеси порошков никеля и алюминия / О. Б. Ковалев, В. А. Неронов // Физика горения и взрыва. – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 52 – 60.

References (transliterated)

1. Bamburov V. G., Sivtsova O. V., Semyannikov V. P., Kiselev V. A. *Antioxidants in carbon-bearing refractories*. Refractories and Industrial Ceramics, 2000, Vol. 41, Iss. 2, pp. 33 – 36
2. Semchenko G. D., Povshuk V. V., Brazhnik D. A., Starolat E. E., Rozhko I. N., Rudenko L. V. *Creation of a Combined Liquid Phenolfomaldehyde Antioxidant-Modifier for Improving Periclase-Carbon Refractory Life*. Refractories and Industrial Ceramics, 2016, Vol. 56, Iss. 6, pp. 644 – 647
3. Gnesin G. G. *Karbidkremnievyie ogneuporyi*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977, 104 p.
4. Ryabin V. V., Ostroumova M. A., Svit T. F. *Termodinamicheskie svoystva veschestv: cpravochnik*. Leningrad, Himiya Publ., 1977, 392 p.
5. Berezhnoy A. S. *Mnogokomponentnyie sistemyi okislov*. Kiev, Naukova dumka Publ., 1970, 544 p.
6. Strelets H. L., Tayts A. Yu., Gulyanitskiy B. S. *Metallurgiya magniya*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1960, 480 p.
7. Kulikov I. S. *Termodinamika oksidov*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 344 p.
8. Semchenko G. D., Borisenko O. N., Brazhnik D. A. *Oxidation-Resistant Nano-Reinforced PC-Refractories of Modified Phenolfomaldehyde Resin. Part 4. Thermodynamic evaluation of phase formation in $\text{Mg} - \text{O} - \text{C} - \text{Al}$, $\text{Mg} - \text{O} - \text{C} - \text{Ni}$ and $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{SiO}_2$ systems using the complex antioxidant $\text{SiC} + \text{Al} + \text{Ni}$ (NiO)*. Refractories and Industrial Ceramics, 2017, Vol. 58, Iss. 3, pp. 23 – 33.
9. Kulikov I. S. *Termodinamika karbidov i nitridov: spravochnoe izdanie*. Chelyabinsk, Metallurgiya Publ. (Chelyabinskoe otdelenie), 1989, 320 p.
10. Gasik M. I., Lyakishev N. P. *Teoriya i tehnologiya elektrometallurgii ferrosplavov: ucheb. dlya studentov vuzov, obuchayushchisya po spetsialnosti «Metallurgiya chernyih metallov i splavov»*. Moscow, SP Internet Inzhiniring Publ., 1999. – 764 p.
11. Kascheev I. D. *Okidnouglerodistyie ogneuporyi*. Moscow, SP Internet Inzhiniring Publ., 2000. – 265 p.
12. Kovalev O. B., Neronov V. A. *Metallochemical Analysis of the Reaction in a Mixture of Nickel and Aluminum Powders. Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2004, Vol. 40, Iss. 2, pp. 172 – 179.

Поступила (received) 21.09.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Термодинамічна оцінка антиоксидантів Al, SiC, Ni, що перебігають в периклазовуглецевих вогнетривах до температур 1000 К. / Г. М. Шабанова, В. В. Повшук, Д. А. Бражник // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 93 – 97. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.

Термодинамическая оценка реакций антиоксидантов Al, SiC, Ni, протекающих в периклазоуглеродистых огнеупорах до температур 1000 К / Г. Н. Шабанова, В. В. Повшук, Д. А. Бражник // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 93 – 97. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.

Thermodynamic evaluation of the reactions of antioxidants Al, SiC, Ni, flowing in periclase-carbon refractories up to temperatures 1000 K / G. N. Shabanova, V. V. Povshuk, D. A. Brazhnik // Bulletin of NTU

“KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No 48 (1269). – P. 93 – 97. – Bibliogr.: 12 names. – ISSN 2079

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Шабанова Галина Миколаївна – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор 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», профессор 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 (Sci. D.), Full Professor, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Professor, Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net.

Повшук Василь Володимирович – аспірант, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (095) 151-41-63.

Повшук Василий Владимирович – аспирант, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирант кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, тел.: (095) 151-41-63.

Povshuk Vasiliy Vladymirovich – post-graduate student, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, post-graduate student at the Department of Technology of ceramics, refractories, glass and enamels; tel.: (095) 151-41-63

Бразжник Діна Анатоліївна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», науковий співробітник кафедри кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, тел.: (098) 208-41-61, e-mail: dina-brazhnik@ukr.net.

Бразжник Дина Анатольевна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (098) 208-41-61, e-mail: dina-brazhnik@ukr.net.

Brazhnik Dina Anatolivna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Researcher at the Department of Technology of ceramics, refractories, glass and enamels, tel. (098) 208-41-61, e-mail: dina-brazhnik@ukr.net.

УДК 544.31

*А. Н. КОРОГОДСКАЯ, Г. Н. ШАБАНОВА, С. В. ЛЕВАДНАЯ, Т. В. ШКОЛЬНИКОВА***ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ****CaO – CoO – Al₂O₃**

Розраховані вихідні термодинамічні константи (ентальпія, ентропія, коефіцієнти рівняння теплоємності) і сформована термодинамічна база даних алюмокобальтової шпінелі CoAl₂O₄ і потрійної сполуки Ca₃CoAl₄O₁₀, які базуються в трикомпонентній системі CaO – CoO – Al₂O₃. Встановлено термодинамічну перевагу утворення потрійної сполуки Ca₃CoAl₄O₁₀ в трикомпонентній системі CaO – CoO – Al₂O₃. За результатами проведених розрахунків в системі CaO – CoO – Al₂O₃ потрібна сполука Ca₃CoAl₄O₁₀ буде утворюватися тільки після утворення бінарних сполук CaAl₂O₄ і Ca₁₂Al₁₄O₃₃ у присутності оксиду кобальту, що буде негативно позначатися на міцності глиноземних цементів, одержуваних на основі кобальтовмісних відходів.

Ключові слова: глиноземний цемент, кобальтовмісні відходи, термодинамічні константи, алюмокобальтова шпінель, потрібна сполука, вільна енергія Гіббса, ймовірність утворення.

Рассчитаны исходные термодинамические константы (энтальпия, энтропия, коэффициенты уравнения теплоемкости) и сформирована термодинамическая база данных алюмокобальтовой шпинели CoAl₂O₄ и тройного соединения Ca₃CoAl₄O₁₀, базирующихся в трехкомпонентной системе CaO – CoO – Al₂O₃. Установлена термодинамическая предпочтительность образования тройного соединения Ca₃CoAl₄O₁₀ в трехкомпонентной системе CaO – CoO – Al₂O₃. По результатам проведенных расчетов в системе CaO – CoO – Al₂O₃ тройное соединение Ca₃CoAl₄O₁₀ будет образовываться только после образования бинарных соединений CaAl₂O₄ и Ca₁₂Al₁₄O₃₃ в присутствии оксида кобальта, что будет негативно сказываться на прочностных характеристиках глинозёмистых цементов, получаемых на основе кобальтсодержащих отходов.

Ключевые слова: глиноземистый цемент, кобальтсодержащие отходы, термодинамические константы, алюмокобальтовая шпинель, тройное соединение, свободная энергия Гиббса, вероятность образования.

The possibility of using a cobalt-containing catalyst in the raw meal for alumina cement with a content of 80 wt. % Al₂O₃ and 20 wt. % CoO. From this point of view, it is expedient to study in detail the structure of the three-component CaO – CoO – Al₂O₃ system, which is the physicochemical basis for the development of alumina cement compositions based on the submitted waste. The initial thermodynamic constants (enthalpy, entropy, heat capacity equation coefficients) are calculated and the thermodynamic database of alumina&cobalt spinel CoAl₂O₄ and triple compound Ca₃CoAl₄O₁₀, which are based in the three-component CaO – CoO – Al₂O₃ system, is formed. The thermodynamic preference for the formation of the triple compound Ca₃CoAl₄O₁₀ in the three-component system CaO – CoO – Al₂O₃ is established. Based on the results of the calculations performed in the CaO – CoO – Al₂O₃ system, the ternary compound Ca₃CoAl₄O₁₀ will be formed only after the formation of the binary compounds CaAl₂O₄ and Ca₁₂Al₁₄O₃₃ in the presence of cobalt oxide, which will negatively affect the strength characteristics of the alumina cements obtained from cobalt-containing waste. The data obtained can be used in the study of multicomponent systems containing the test compound.

Keywords: alumina cement, cobalt-containing waste, thermodynamic constants, alumina-cobalt spinel, triple compound, Gibbs free energy, probability of formation.

Введение. В настоящее время растет потребность в цементах, обладающих высокой прочностью и быстрым ее набором при твердении, а бетоны на их основе имеют высокие показатели по плотности, стойкости в агрессивных средах, жаростойкости, могут работать в агрегатах при повышенных температурах и давлении.

К таким вяжущим относится глиноземистый цемент. Применение глиноземистого цемента ограничено его высокой стоимостью.

Весомой задачей, стоящей перед промышленностью Украины, в том числе и цементной, является разработка ресурсоэнергосберегающих технологий производства строительных материалов.

Для решения указанных задач могут быть использованы в качестве сырьевых компонентов отходы различных производств.

Учитывая, что многие отходы по своему химическому составу и техническим свойствам близки к природному сырью, применение в производстве строи-

тельных материалов промышленных отходов позволит снизить материальные затраты на производство готовой продукции.

Анализ состояния вопроса. В данный момент представляется возможность использования в составе сырьевой смеси для глиноземистого цемента отработанного кобальтсодержащего катализатора с содержанием 80 масс. % Al₂O₃ и 20 масс. % CoO. С этой точки зрения целесообразным является детальное изучение строения трехкомпонентной системы CaO – CoO – Al₂O₃, которая является физико-химической основой разработки составов глинозёмистых цементов на основе представленных отходов.

Субсолидусное строение системы CaO – CoO – Al₂O₃ было изучено в [1], где на основании проведенных теоретических расчетов и экспериментальных исследований было установлено наличие в исследуемой системе трехкомпонентного соединения состава Ca₃CoAl₄O₁₀.

Поэтому целью настоящего исследования является термодинамическая оценка вероятности образования состава $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$.

Экспериментальная часть. По данным [1 – 2] соединение $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ характеризуется ромбической кристаллической решеткой с параметрами ячейки: $a = 0,514$ нм; $b = 1,677$ нм; $c = 1,071$ нм, пространственная группа $\text{Pbc}2_1$. Температура плавления трехкомпонентного соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ в соответствии с данными авторов [2] составляет 1530 К.

Для проведения термодинамической оценки вероятности образования соединения необходимы следующие исходные данные: ΔH^0_{298} – изменение энтальпии образования соединения при 298 К; S^0_{298} – энтропия вещества при 298 К; ΔG^0_{298} – изменение энергии Гиббса образования соединения при 298 К, а также уравнения зависимости теплоемкости от температуры.

В работе [2] расчетным путем установлены стандартные термодинамические характеристики для соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$:

$$\Delta H^0_{298,15} = -5525,2 \pm 5,8 \text{ кДж/моль}$$

и

$$S^0_{298,15} = -321,4 \pm 3,5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Поскольку для трёхкомпонентного соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ отсутствуют литературные данные относительно коэффициентов уравнения зависимости теплоемкости от температуры, необходимо было произвести соответствующие расчеты.

Также в литературе отсутствуют данные относительно коэффициентов уравнения зависимости теплоемкости от температуры для соединения CoAl_2O_4 .

Для расчета коэффициентов уравнения зависимости $C_p = f(T)$ использовали метод Н.А. Ландия [3].

В основе этого метода лежит связь между теплоемкостями твердых веществ и энтропиями. Расчет коэффициентов уравнения зависимости теплоемкости от температуры для CoAl_2O_4 и $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ был выполнен как для сложных кислородных соединений, состоящих из твердых оксидов, не имеющих полиморфных превращений. В результате расчетов, были выведены уравнения зависимости теплоемкости от температуры, имеющее вид:

- для CoAl_2O_4

$$C_p = 154,71 + 22,36 \cdot 10^{-3} \cdot T - 36,91 \cdot 10^{-5} \cdot T^2,$$

- для $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$

$$C_p = 399,28 + 67,78 \cdot 10^{-3} \cdot T - 45,38 \cdot 10^{-5} \cdot T^2.$$

Графическая интерпретация зависимости теплоемкости от температуры для соединений представлена на рисунке 1.

Как видно из полученных результатов, кривые зависимости теплоемкости для CoAl_2O_4 и $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ при температурах выше 600 К имеют практически линейный характер, что указывает на малое влияние температурных параметров при образовании соединений.

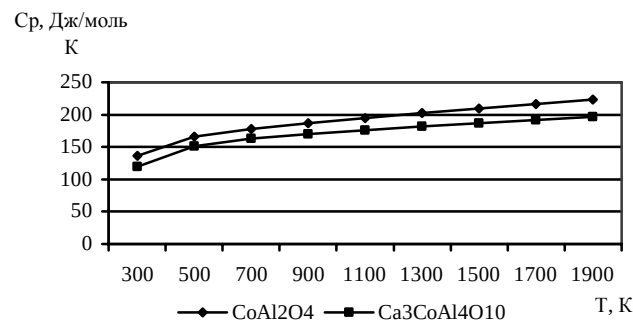


Рис. 1 – Зависимость теплоемкости соединений CoAl_2O_4 и $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ от температуры

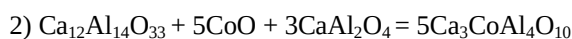
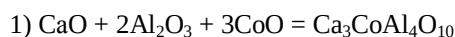
Наличие изгиба в интервале температур 298 – 600 К, по-видимому, связано с интенсивным взаимодействием между исходными компонентами сырьевой смеси при образовании соединений.

Все термодинамические константы, полученные в настоящей работе расчетным путем, принимаются в первом приближении. Для получения более точных значений термодинамических констант необходимо проведение калориметрических измерений.

Результаты и обсуждение. Для определения вероятности образования тройного соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ в системе $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ были проведены термодинамические расчеты зависимости свободной энергии Гиббса в температурном интервале 800 – 2000 К.

Исходные данные для проведения термодинамического расчёта представлены в таблице 1.

Расчет проводился по методикам, приведенным в работе [4]. Рассмотрены реакции образования трехкомпонентного соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ из исходных сырьевых материалов: чистых оксидов кальция, алюминия и кобальта. Также была рассчитана вероятность образования $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ из бинарных соединений $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ и CaAl_2O_4 и оксида кобальта, поскольку соединение локализуется в соответствующем треугольнике системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$:



Результаты расчета изменения свободной энергии Гиббса от температуры для анализируемых реакций, представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Исходные термодинамические данные

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/моль·К			Источник
			a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$	
CaO	635,55	39,75	48,83	4,52	6,53	[4]
CoO	238,9	52,97	48,28	8,535	-1,67	[5]
Al ₂ O ₃	1675,61	50,92	114,77	12,803	35,44	[4]
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	19414,43	1044,74	1263,4	274,05	231,28	[4]
CaAl ₂ O ₄	2327,06	114,22	150,67	41,76	33,3	[4]
Ca ₃ CoAl ₄ O ₁₀	5525,2	321,4	154,716*	22,343*	36,905*	[2]

(*) – расчетные значения

Таблица 2 – Изменение величины свободной энергии Гиббса для реакций (1) и (2)

T, К	ΔG , кДж/моль, для реакции	
	(1)	(2)
800	-57,51	-175,56
1000	-59,53	-176,01
1200	-61,17	-176,54
1400	-62,67	-177,15
1600	-64,19	-177,81
1800	-65,84	-178,51
2000	-67,71	-179,24

Анализ расчетов показал термодинамическую предпочтительность образования тройного соединения из бинарных соединений по сравнению с его образованием из исходных веществ. Таким образом, в системе CaO – CoO – Al₂O₃ тройное соединение Ca₃CoAl₄O₁₀ будет образовываться только после образования бинарных соединений CaAl₂O₄ и Ca₁₂Al₁₄O₃₃ в присутствии оксида кобальта, что будет негативно сказываться на прочностных характеристиках глинозёмистых цементов, получаемых на основе отходов.

Из этого следует, что для выбора оптимальной области необходимо дополнительное исследование субсолидусного строения системы CaO – CoO – Al₂O₃ в присутствии и отсутствии тройного соединения.

Заключение.

Таким образом, в результате проведенных исследований рассчитаны исходные термодинамические константы и сформирована термодинамическая база данных тройного соединения Ca₃CoAl₄O₁₀ трехкомпонентной системы CaO – CoO – Al₂O₃, что позволит использовать полученные данные при изучении мно-

гокомпонентных систем, содержащих исследуемое соединение.

Список литературы

1. Vazquez B., Torres-Martinez L. M., Alvarez N., Vente J. F., Quintana P. *Subsolidus Phase Equilibria in the System CaO – Al₂O₃ – CoO and the Crystal Structure of Novel Ca₃CoAl₄O₁₀*. J. Solid State Chem., 2002, Vol. 166, No 1, pp. 191 – 196.
2. Jacob K. T., Shekhar Ch., Kale G. M. *Phase Equilibria in the System CaO – Al₂O₃ – CoO and Gibbs Energy of Formation of Ca₃CoAl₄O₁₀*. J. Phase Equilibria and Diffusion, 2009, Vol. 30, No 1, pp. 2 – 11.
3. Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии / Н. А. Ландия. – Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. – 223 с.
4. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мchedlov-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
5. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 360 с.

References (transliterated)

1. Vazquez B., Torres-Martinez L. M., Alvarez N., Vente J. F., Quintana P. *Subsolidus Phase Equilibria in the System CaO – Al₂O₃ – CoO and the Crystal Structure of Novel Ca₃CoAl₄O₁₀*. J. Solid State Chem., 2002, Vol. 166, No 1, pp. 191 – 196.
2. Jacob K. T., Shekhar Ch., Kale G. M. *Phase Equilibria in the Sytem CaO – Al₂O₃ – CoO and Gibbs Energy of Formation of Ca₃CoAl₄O₁₀*. J. Phase Equilibria and Diffusion, 2009, Vol. 30, No 1, pp. 2 – 11.
3. Landija N. A. *Raschet vysokotemperaturnyh teploemkostej tverdyh neorganicheskikh veshhestv po standartnoj jentropii* [Calculation of high-temperature heats of solid inorganic substances by standard entropy]. Tbilisi, AN GruzSSR Publ., 1962, 223 p.
4. Babushkin V. I., Matveev G. M., Mchedlov-Petrosjan O. P. *Termodinamika silikatov* [Thermodynamics of silicates]. Moscow, Strojizdat Publ., 1986, 408 p.
5. Tret'jakov Ju. D. *Tverdogfaznye reakcii* [Solid-phase reactions]. Moscow, Khimiya Publ., 1978, 360 p.

Поступила (received) 25.09.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Термодинамічні константи деяких сполук системи CaO – CoO – Al₂O₃ / А. М. Корогодська, Г. М. Шабанова, С. В. Левадна, Т. В. Школьников // Вісник НТУ «ХП». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХП». – 2017. – № 48 (1269). – С. 98 – 101. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Термодинамические константы некоторых соединений системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ / А. Н. Корогодская, Г. Н. Шабанова, С. В. Левадная, Т. В. Школьников // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 98 – 101. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Thermodynamic constants of some compounds of the $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ system / A. N. Korohodska, G. N. Shabanova, S. V. Levadnaya, T. V. Shkolnikova // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No 48 (1269). – P. 98 – 101. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

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 (Sci. D.), National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Senior Researcher, Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net

Шабанова Галина Миколаївна – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор 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», профессор 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 (Sci. D.), Full Professor, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Professor, Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

Левадна Світлана Вікторівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: sv.levadna@ukr.net

Левадная Светлана Викторовна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирант кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: sv.levadna@ukr.net

Levadnaya Svetlana Viktorovna – National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Graduate Student, Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: sv.levadna@ukr.net

Школьников Тетяна Василівна – кандидат технічних наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедри загальної та неорганічної хімії; тел.: (057) 707-68-20; e-mail: itg@ukr.net

Школьников Татьяна Васильевна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры общей и неорганической химии; тел.: (057) 707-68-20; e-mail: itg@ukr.net

Shkolnikova Tatiana Vasilevna – Candidate of Technical Sciences (PhD.), Associate Professor, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Department of General and Inorganic Chemistry; tel.: (057) 707-68-20; e-mail: itg@ukr.net

УДК 621.35

*І. Ю. ЄРМОЛЕНКО, М. В. ВЕДЬ, М. Д. САХНЕНКО***ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ТЕРНАРНИХ ПОКРИТТІВ Fe-Co-W З ЦИТРАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ**

Досліджено вплив концентрації компонентів цитратних електролітів на основі Fe (III) та режимів електролізу на склад і морфологію Fe-Co-W покриттів. Показано, що при формуванні тернарного сплаву Fe-Co-W відбувається конкурентне відновлення кобальту і вольфраму з залізом. Встановлено, що зі збільшенням концентрації ліганду покриття збагачується вольфрамом, однак, з підвищенням густини струму спостерігається тенденція до зменшення вмісту тугоплавкого компоненту. Застосування імпульсного електролізу сприяє підвищенню ефективності процесу і виходу за струмом до 70 – 75 %. Варіювання енергетичних параметрів електролізу надає можливість розширити діапазон вмісту металів у сплаві та одержувати покриття різної морфології. Обґрунтовано доцільність застосування розчинних анодів при електроосажденні сплавів Fe-Co-W. Проаналізовано вплив складу покриттів Fe-Co-W на корозійну стійкість у середовищах різної кислотності та каталітичну активність одержаних матеріалів в електрохімічній реакції виділення водню.

Ключові слова: електроосадження, покриття Fe-Co-W, тернарні сплави, цитратний електроліт, імпульсний електроліз.

Исследовано влияние концентрации компонентов цитратных электролитов на основе Fe (III) и режимов электролиза на состав и морфологию Fe-Co-W покрытий. Показано, что при формировании тернарного сплава Fe-Co-W происходит конкурентное восстановление кобальта и вольфрама с железом. Установлено, что с повышением концентрации лиганда покрытие обогащается вольфрамом, однако, с увеличением плотности тока наблюдается тенденция к уменьшению содержания тугоплавкого компонента. Использование импульсного электролиза способствует повышению эффективности процесса и выхода по току до 70 – 75 %. Варьирование энергетических и временных параметров электролиза дает возможность расширить диапазон содержания металлов в сплаве и получать покрытия разной морфологии. Обоснована целесообразность использования растворимых анодов при электроосаждении сплавов Fe-Co-W. Проведен анализ влияния состава покрытий на коррозионную стойкость в средах различной кислотности и каталитическую активность в электрохимической реакции выделения водорода.

Ключевые слова: электроосаждение, покрытие Fe-Co-W, тернарные сплавы, цитратный электролит, импульсный электролиз.

The effect of the citrate electrolyte components' concentration based on Fe (III) and electrolysis regimes on the composition and morphology of Fe-Co-W coatings was studied. It is shown that during the formation of the ternary Fe-Co-W alloy, competitive reduction of cobalt and tungsten with iron takes place. It was found that with increasing the ligand concentration, the coating is enriched with tungsten, however, as the current density increases, a tendency to decrease the content of the refractory component is observed. The use of pulsed electrolysis helps to increase the efficiency of the process and the current efficiency up to 70 – 75 %. Variation of energy and time parameters of electrolysis makes it possible to expand the range of metal content in the alloy and obtain coatings of different morphologies. The expediency of using soluble anodes during electrodeposition of Fe-Co-W alloys is substantiated. The influence of the coating composition on the corrosion resistance in media of different acidity and the catalytic activity in the electrochemical hydrogen evolution reaction is analyzed.

Keywords: electrodeposition, coating of Fe-Co-W, ternary alloys, citrate electrolyte, pulsed electrolysis.

Вступ. Вирішення прикладних задач створення нових технологій і розширення спектра функціональних матеріалів зумовлює підвищений інтерес дослідників і технологів до гальванічних багато компонентних сплавів [1, 2]. Особлива увага приділяється електрохімічному осажденню сплавів металами тріади заліза з d^4 -елементами Fe(Ni, Co)-Mo(W), оскільки в таких покриттях поєднуються функціональні властивості, що перевищують показники для сплавотвірних металів. В деяких випадках дослідники відзначають нададитивне посилення експлуатаційних характеристик [3].

Комплексна реалізація в тонких шарах підвищених мікротвердості, зносо- і корозійної стійкості, каталітичних, магнітних властивостей дозволяє істотно розширити сфери застосування таких покриттів [4], в тому числі, заміна токсинного хромування [5], створення ефективних каталітичних матеріалів, більш доступних в порівнянні з традиційними платінідами.

Електрохімічні методи формування покриттів надають можливість гнучкого керування вмістом компонентів, швидкістю осаждення та станом поверхні за рахунок варіювання складу електролітів і режимів поляризації (статичні або імпульсні, зворотний струм або зменшення потенціалу) [6, 7].

Формування покриттів в кожному окремому випадку залежить, по-перше, від якісного [8] і кількісного [9] складу електроліту. По-друге, на склад гальванічних сплавів, співвідношення компонентів і фазовий склад покриттів суттєво впливають умови синтезу [10]. У свою чергу, структура сплаву визначає властивості і галузі застосування покриттів.

З огляду на це, актуальним є дослідження впливу режимів електролізу на склад і морфологію гальванічних сплавів.

Аналіз літератури. Останнім часом у світовій науковій літературі зросла кількість публікацій, присвячених електроосажденню покриттів сплавами

металів підгрупи заліза з d^4 -елементами [11, 12].

Введення до складу покриттів вольфраму і молібдену дозволяє нівелювати притаманні електролітичним сплавам заліза внутрішню напругу, низьку адгезію [13], а також підвищити фізико-механічні властивості покриттів [14].

В роботі [15] з електролітів різного складу одержані покриття на основі заліза Fe-W і Fe-W-P, що відрізняються високою зносостійкістю і корозійним опором. Відзначається, що коефіцієнт тертя аморфних потрійних сплавів Fe-W-P менше, ніж бінарних покриттів Fe-W. Автори [16] підкреслюють підвищену зносостійкість Fe-W, Ni-W і Co-W покриттів, одержаних з цитратних і цитратно-амонійних електролітів при низькій густині об'ємного струму.

Підвищена електрокаталітична активність бінарних сплавів Co-W, отриманих імпульсним струмом, була продемонстрована в модельній реакції виділення електролітичного водню і каталітичного окиснення бензолу [17].

Високі корозійна стійкість і каталітична активність покриттів Co-W відзначена також у [18]. Покриття Co-W, синтезовані авторами [19] при густині струму 5 А/дм^2 і температурі 60°C , демонструють мікротвердість 550 Hv. Бінарні Co-W і тернарні Co-W-Fe покриття були отримані в гальваностатичному режимі при температурі 80°C з глюконатно-хлоридних електролітів [20]. Показано, що сплави Co-W за зносо-корозійною стійкістю гідно конкурують з гальванічним хромом. Твердість сплавів Co-W-Fe з вмістом вольфраму $\sim 30 \text{ мас. \%}$ близька до твердості хромових покриттів, а корозійна стійкість значно вища.

Практичний інтерес мають роботи [21, 22] щодо електроосадження тернарних сплавів Fe-Mo-W з підвищеними фізико-механічними і антикорозійними властивостями для зміцнення деталей машин.

Доцільність використання нестационарних режимів електролізу при одержанні тернарних сплавів Co-Mo-W підтверджується дослідженнями [23].

Представлені результати демонструють суттєве підвищення мікротвердості та корозійної стійкості покриттів порівняно з бінарними і матеріалом підкладки.

Присутність у таких сплавах металів з різною спорідненістю до кисню та водню відкриває перспективи використання для каталізаторів та електродних матеріалів паливних і протічних батарей.

Слід зазначити, що істотно розширити діапазон функціональних властивостей матеріалів дозволить комбінація заліза з кобальтом і вольфрамом. Варто звернути увагу на те, що більшість опублікованих

результатів відноситься до бінарних сплавів Fe(Ni, Co)-Mo(W). При цьому основна увага приділяється складу електролітів. У зв'язку з чим, необхідним вбачається детальне дослідження впливу режимів електролізу на склад і морфологію тернарних сплавів Fe-Co-W, що і зумовило мету роботи.

Це дозволить розробити технології електрохімічного синтезу нових матеріалів з заданим комплексом функціональних властивостей.

Методика експерименту. Покриття сплавами Fe-Co-W формували на підкладках з міді М1 та низько вуглецевої сталі при температурі $25 - 30^\circ\text{C}$ з комплексного електроліту складу, що містить $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , H_3BO_3 . Кислотність електроліту контролювали рН-метром рН-150М зі скляним електродом ЕСЛІ-6307. Підготовку поверхні зразків про-водили за стандартною методикою [24], що включає механічне шліфування, знежирення, хімічне травлення в суміші 50 %-них азотної та сірчаної кислот, ретельну промивку дистильованою водою і сушку. Розчини електролітів готували з сертифікованих реактивів марки «х.ч.» і «ч.д.а.» на дистильованій воді.

Електроліз проводили в скляній комірці за двоелектродною схемою з використанням планарно розташованих анодів з нержавіючої сталі марки Х18Н10Т при спів відношенні площин катоду і аноду 1:5. Формування покриттів здійснювали: 1 – в гальваностатичному режимі при варіюваній густині струму $2 - 7 \text{ А/дм}^2$; 2 – уніполярним імпульсним струмом амплітудою $2 - 5 \text{ А/дм}^2$ в робочому діапазоні тривалості імпульсу $2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$ і паузи $2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}$.

Об'ємну густину струму підтримували на рівні 2 А/дм^3 .

Хімічний склад одержаних покриттів визначали рентгенівським флуоресцентним методом із застосуванням портативного спектрометра «СПРУТ».

Для верифікації результатів проводили енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію із застосуванням електронно-зондового мікроаналізатора Oxford INCA Energy 350, інтегрованого в систему скануючого електронного мікроскопа (СЕМ). Морфологію поверхні досліджували за допомогою СЕМ ZEISS EVO 40XVP. Зображення отримували реєстрацією вторинних електронів шляхом сканування електронним пучком, що дозволило робити вимірювання з високою роздільною здатністю і контрастністю.

Вихід за струмом визначали гравіметричним методом у припущенні, що метали в осажденному покритті знаходяться в повністю відновленому стані.

Теоретичний приріст маси електролітичного покриття розраховували за законом Фарадея з урахуванням електрохімічного еквіваленту сплаву.

Корозійну стійкість покриттів визначали методом поляризаційного опору в модельних корозійних середовищах: 0,001 моль/дм³ H₂SO₄ на фоні 1 моль/дм³ Na₂SO₄ (рН = 3), 3 % NaCl (рН = 5), 0,001 моль/дм³ NaOH на фоні 1 моль/дм³ Na₂SO₄ (рН = 9,5).

Результати та їх обговорення. Попередні дослідження показали, що співвідношення тернарних покриттів заліза з кобальтом і вольфрамом можна здійснювати як у гальваностатичному режимі, так і уніполярним імпульсним струмом [25]. При цьому густина струму, час електролізу, тривалість імпульсу та паузи впливають на ефективність процесу, якість осадів, вміст легуючих компонентів, а, отже, функціональні властивості покриттів.

Формування покриттів Fe-Co-W здійснювали з електролітів варійованого складу (табл. 1). При виборі кількості кінського складу розчинів враховували особливості електрохімічної поведінки компонентів електроліту та наявність конкуруючих реакцій гідролізу заліза (III) і протонування цитрат-аніонів, які є визначальними при встановленні іонних рівноваг у розчині та рН електроліту [26].

Збільшення концентрації цитрат-іонів у розчині при фіксованому вмісті іонів Fe³⁺ очікувано призводить до підвищення рН електроліту (табл. 1). Враховуючи той факт, що з підвищенням рН протонування цитрат-аніонів зменшується, електроліти відрізняються співвідношенням іонних форм

комплексотвірників і ліганду, а, отже, і електродноактивних частинок, що впливатиме на склад одержуваних покриттів.

Результати досліджень свідчать про конкурентне відновлення заліза, кобальту і вольфраму, характер якого залежить як від співвідношення компонентів електроліту, так і параметрів електролізу (рис. 1).

Таблиця 1 – Склад електролітів для одержання покриттів Fe-Co-W

Склад електроліту, моль/дм ³	Співвідношення $c(\text{Fe}^{3+}) : c(\text{Co}^{2+}) : c(\text{WO}_4^{2-}) : c(\text{Cit}^{3-})$		
	1	2	3
	1 : 1 : 0,4 : 2	1 : 1,3 : 0,6 : 2,7	1 : 1,3 : 0,6 : 3,3
Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	0,075	0,075	0,075
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0,15	0,2	0,2
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	0,06	0,06	0,06
Na ₃ Cit·2H ₂ O	0,3	0,4	0,5
Na ₂ SO ₄	0,15	0,15	0,15
H ₃ BO ₃	0,1	0,1	0,1
рН	3,8	4,3	4,55

При співвідношенні компонентів у розчині $c(\text{Fe}^{3+}) : c(\text{Co}^{2+}) : c(\text{WO}_4^{2-}) : c(\text{Cit}^{3-}) = 1 : 1 : 0,4 : 2$ в інтервалі густини струму 2,0 – 3,0 А/дм² спостерігається незначне зниження вмісту кобальту в сплаві, вміст заліза при цьому не змінюється (рис. 1а).

Підвищення i_k до 4 А/дм² сприяє збагаченню покриття кобальтом за рахунок заліза, але подальше підвищення густини струму викликає зниження вмісту кобальту до 40 ат. %. Вміст вольфраму в покритті збільшується з підвищенням i_k , але не перевищує 8 ат. %.

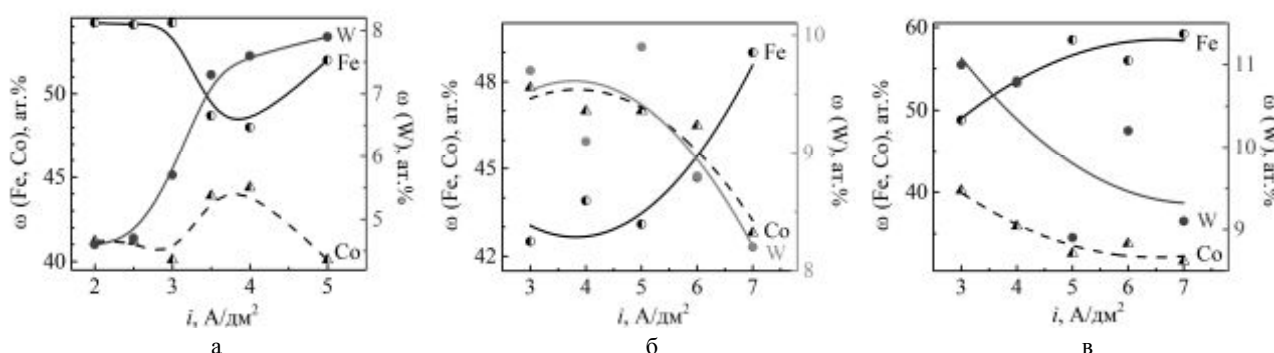


Рис. 1 – Вплив густини струму на склад покриття Fe-Co-W, одержаного в гальваностатичному режимі при співвідношенні компонентів електроліту $c(\text{Fe}^{3+}) : c(\text{Co}^{2+}) : c(\text{WO}_4^{2-}) : c(\text{Cit}^{3-})$: а – 1 : 1 : 0,4 : 2; б – 1 : 1,3 : 0,6 : 2,7; в – 1 : 1,3 : 0,6 : 3,3.

Змінення співвідношення концентрацій сплавотвірних компонентів у розчині на користь кобальту з одночасним підвищенням концентрації ліганду до 0,4 моль/дм³ (електроліт 2, табл. 1) приводить до інверсії співвідношення металів у сплаві (рис. 1б),

вочевидь, внаслідок зміни природи електродноактивних частинок.

В інтервалі густини струму 3 – 7 А/дм² вміст кобальту в покритті перевищує вміст заліза, з підвищенням густини струму спостерігається тенденція до поступового зменшення концентрації кобальту

(рис. 16). При густині струму 6 A/дм^2 залізо і кобальт співосаджуються в сплав у співвідношенні 1 : 1, подальше підвищення i_k сприяє суттєвому підвищенню вмісту заліза за рахунок кобальту і вольфраму. Вміст тугоплавкого компоненту в сплаві коливається в межах 8 – 10 ат. % з тенденцією до зменшення з підвищенням густини струму (рис. 16).

Слід зазначити, що при співвідношенні концентрацій легуючих компонентів у розчині $c(\text{Fe}^{3+}) : c(\text{Co}^{2+}) : c(\text{WO}_4^{2-}) = 2,5 : 3 : 1$ залізо, кобальт і вольфрам спів осаджуються у сплав відповідно як $\sim 4,5 : 5 : 1$.

Це створює передумови для використання розчинних анодів для подовження терміну безвідмовної експлуатації електроліту [27].

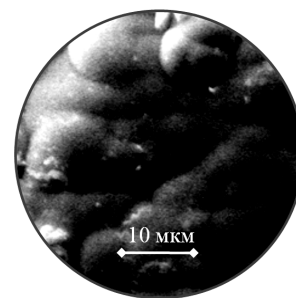
При концентрації цитрату в розчині $0,5 \text{ моль/дм}^3$ (рис. 1в) вміст вольфраму за інших рівних умов дещо зростає (9 – 11 ат. %), проте зберігається тенденція до його зменшення зі зростанням густини струму. При цьому конкурентне відновлення заліза та кобальту стає більш вираженим. А з підвищенням густини струму з 3 A/дм^2 до 7 A/дм^2 вміст заліза в покритті зростає до 59 ат. % з одночасним зменшенням вмісту кобальту до ~ 30 ат. %.

Ефективність процесу в гальваностатичному режимі, незалежно від концентрації електроліту, не перевищує 45 %. Підвищення i_k до 7 A/дм^2 призводить до зниження виходу за струмом до 27 % внаслідок збільшення вкладу паралельної реакції виділення водню. Покриття Fe-Co-W, одержані в стаціонарному режимі відрзняються глобулярною морфологією поверхні з розміром зерен 2 – 6 мкм (рис. 2а). Застосування імпульсного режиму електролізу дозволяє одержати покриття з більш рівномірною поверхнею (рис. 2б) і підвищити ефективність процесу практично вдвічі: при густині струму 3 A/дм^2 вихід за струмом становить 70 – 75 %, а при 4 A/дм^2 – 63 – 68 %.

Покриття, сформовані уніполярним імпульсним струмом з електроліту, що містить надлишок цитрату (електроліт 3, табл. 1), містять 12,5 ат. % вольфраму та відрізняються більш розвиненою поверхнею, на якій візуалізуються агломерати розміром 2 – 4 мкм, сформовані зі сфероїдів розміром до 1 мкм (рис. 2в). Формування глобулярної структури поверхні, обумовлене присутністю в сплаві туго плавкого компоненту, дозволяє очікувати підвищення мікротвердості, корозійної стійкості та каталітичної активності одержаних покриттів [28].

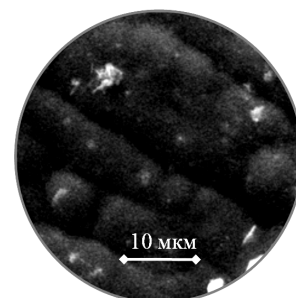
Результати тестування корозійної стійкості покриттів з різним вмістом легуючих компонентів показали суттєве підвищення хімічного опору покриттів порівняно з матеріалом підкладки (табл. 2).

$i = 3 \text{ A/дм}^2$
 $\omega(\text{Me}), \text{ ат. \%}$:
 Fe – 55,8
 Co – 38,4
 W – 5,8



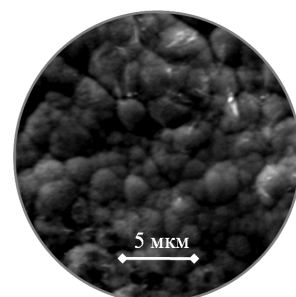
а

$i = 3 \text{ A/дм}^2$
 $t_i / t_n = 50/50 \text{ мс}$
 $\omega(\text{Me}), \text{ ат. \%}$:
 Fe – 58,4
 Co – 35,4
 W – 6,2



б

$i = 5 \text{ A/дм}^2$
 $t_i / t_n = 20/20 \text{ мс}$
 $\omega(\text{Me}), \text{ ат. \%}$:
 Fe – 54,8
 Co – 32,7
 W – 12,5



в

Рис. 2 – Морфологія покриттів Fe-Co-W, одержаних: а – в гальваностатичному, б, в – імпульсному режимах при співвідношенні концентрацій компонентів електроліту $c(\text{Fe}^{3+}) : c(\text{Co}^{2+}) : c(\text{WO}_4^{2-}) : c(\text{Cit}^{3-})$: а, б – 1 : 1 : 0,4 : 2; в – 1 : 1,3 : 0,6 : 3,3.

Корозійна стійкість покриттів Fe-Co-W з вмістом заліза 59 ат. % і вольфраму 8 ат. % у лужному середовищі є найвищою.

Збагачення покриття вольфрамом, яке відбувається переважно за рахунок зниження вмісту заліза, приєє підвищенню корозійної стійкості в кислому середовищі. Зниження струму корозії в нейтральному середовищі свідчить про формування пасивної плівки легуючих компонентів навіть за присутності іонів-депасиваторів – СГ. За результатами оцінки каталітичної активності показники величини струму обміну електрохімічної реакції виділення водню з розчинів різної кислотності співвідносяться з аналогічними показниками для металів родини платини, що свідчить про конкурентно-здатність одержаних покриттів та дозволяє рекомендувати системи Fe-Co-W як перспективні електродні матеріали для систем автономного та резервного енергозабезпечення.

Таблиця 2 – Густина струму i [А/см²] корозії та виділення водню на сталі та покриттях Fe-Mo-W

Склад покриттів, ω, ат.%	pH = 3		pH = 5		pH = 9,5	
	lg $i_{\text{кор}}$	lg i_{H}^0	lg $i_{\text{кор}}$	lg i_{H}^0	lg $i_{\text{кор}}$	lg i_{H}^0
Сталь	-2,8	–	-3,0	–	-2,8	–
Fe ₅₄ Co ₃₆ W ₁₀	-4,7	-3,5	-5,1	-3,4	-5,2	-3,3
Fe ₅₉ Co ₃₃ W ₈	-4,5	-3,3	-5,0	-3,1	-5,4	-3,5

Висновки.

Показано, що при формуванні тернарного сплаву Fe-Co-W у гальваностатичному режимі з підвищенням густини струму конкурентне співосадження кобальту і вольфраму з залізом на користь останнього виявляється значнішим при підвищенні концентрації цитрат-іонів у розчині, а, відповідно, і pH електроліту.

Встановлено вплив режимів електролізу на склад і морфологію покриттів. Показано доцільність застосування розчинних анодів при електроосадженні сплавів Fe-Co-W.

Проаналізовано вплив складу покриттів Fe-Co-W на корозійну стійкість у середовищах різної кислотності та каталітичну активність одержаних матеріалів в електрохімічних реакціях виділення водню.

Список літератури

1. Tsyntaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E. J. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. *Surf. Eng. Appl. Electrochem*, 2012, Vol. 48, Iss. 6, pp. 491 – 520.
2. Podlaha E. J., Landolt D. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, Vol. 144, Iss. 5, pp. 1672 – 1680.
3. Tsyntaru N., Dikumar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova Zh., Sidel'nikova S., Belevskii S., Yaponseva Yu., Bersirova O., Kublanovskii V. Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2009, Vol. 48, Iss. 7-8, pp. 419 – 428.
4. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurchi A. V., Yermolenko I. Yu. Electroplating and functional properties of Fe-Mo and Fe-Mo-W coatings. *The Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2014, Vol. 5, Iss. 6(98). – pp. 53 – 60.
5. Yar-Mukhamedova G. Sh. Modified electrolytic Cr-based composite coatings. *Materials science*, 1999, Vol. 35, Iss. 4, pp. 601 – 602.
6. Ramanauskas R., Gudavičiūtė L., Juškėnas R. Effect of pulse plating on the composition and corrosion properties of Zn-Co and Zn-Fe alloy coatings. *Chemija*, 2008, Vol. 19, pp. 7 – 13.
7. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurchi A. V., Zyubanova S. I. Electrodeposition of Iron-Molybdenum Coatings from Citrate Electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, Vol. 87, pp. 276 – 282. DOI: 10.1134/S1070427214030057
8. Danilov F. I., Sknar I. V., Sknar Yu. E. Electroplating of Ni-Fe Alloys from Methanesulfonate Electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014, Vol. 50, pp. 293 – 296.
9. Weston D. P., Harris S. J., Shipway P. H., Weston N. J., Yap G. N. Establishing Relationships between Bath Chemistry, Electrodeposition and Microstructure of Co-W Alloy Coatings Produced from a Gluconate Bath. *Electrochimica Acta*, 2010, Vol. 55, pp. 5695 – 5708.
10. Ćirović N., Spasojević P., Ribić-Zelenović L., Mašković P., Spasojević M. Synthesis, Structure and Properties of Nickel-Iron-Tungsten Alloy Electrodeposits PART I: Effect of Synthesis Parameters on Chemical Composition, Microstructure and Morphology. *Science of Sintering*, 2015, Vol. 47, pp. 347 – 365. DOI: 10.2298/SOS1503347C
11. Hatchard T. D., Harlow J. E., Cullen K. M., Dunlap R. A., Dahn J. R. Non-Noble Metal Catalysts Prepared from Fe in Acid Solution. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, Vol. 159, pp. B121 – B125.
12. Vernickaite E., Tsyntaru N., Cesiulis H. Electrodeposited Co-W alloys and their prospects as effective anode for methanol oxidation in acidic media. *Surf. and Coat. Techn.*, In Press 2016 <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.049>
13. Tsyntaru N. I., Belevskii S. S., Volodina G. F., Bersirova O. L., Yaponseva Yu. S., Kublanovskii V. S., and Dikumar A. I. Composition, Structure, and Corrosion Properties of Coatings of Co-W Alloys Electrodeposited under Direct Current. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2007, Vol. 43, Iss. 5, pp. 312 – 317.
14. Spasojević M., Ćirović N., Ribić-Zelenović L., Spasojević P., Maričić A. Effect of Deposition Current Density and Annealing Temperature on the Microstructure, Hardness and Magnetic Properties of Nanostructured Nickel-Iron-Tungsten Alloys Electrochemical/Electroless Deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, Vol. 161, Iss. 10, pp. D463 – D469. DOI: 10.1149/2.0041410jes
15. Vernickaite E., Antar Z., Nicolenco A., Kreivaitis R., Tsyntaru N., Cesiulis H. Tribological and corrosion properties of iron-based alloys. *Proceedings of the 8-th International Scientific Conference "BALTRIB 2015". Published on-line 25 Feb. 2016 by Aleksandras Stulginskis University*. Kaunas, Lithuania, pp. 162 – 169. DOI: 10.15544/baltrib.2015.29.
16. Silkin S. A., Gotelyak A. V., Tsyntaru N., Dikumar A. I., Kreivaitis R., Padgurskas J. (2016). Effect of bulk current density on tribological properties of Fe-W, Co-W and Ni-W coatings. In: *Proceedings of the 8th International Scientific Conference "BALTRIB 2015". Published on-line 25 February 2016 by Aleksandras Stulginskis University*. Kaunas, Lithuania, pp. 51 – 56. DOI: 10.15544/baltrib.2015.10.
17. Glushkova M., Bairachna T., Ved M., & Sakhnenko M. Electrodeposited cobalt alloys as materials for energy technology. In *MRS Proceedings*, 2013, Vol. 1491, P. mrsf12-1491-c08-15.
18. Yaponseva Y. S., Dikumar A. I. & Kyblanovskii V. S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte. *Surf. Engin. Appl. Electrochem*, 2014, Vol. 50, pp. 330 – 366. DOI:10.3103/S1068375514040139
19. Salt Liwen Ma, Xiaoli Xi, Zuoren Nie, Tingting Dong, Yuhui Mao Electrodeposition and Characterization of Co-W Alloy from Regenerated Tungsten Salt. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017, Vol. 12, pp. 1034 – 1051. DOI: 10.20964/2017.02.37
20. Capel H., Shipway P. H., Harris S. J. Sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt-tungsten and cobalt-tungsten-iron alloys. *Wear*, 2003, Vol. 255, pp. 917 – 923. DOI:10.1016/S0043-1648(03)00241-2
21. Ved' M. V., Sakhnenko M. D., Karakurchi H. V., Ermolenko I. Yu., Fomina L. P. Functional Properties of Fe-Mo and Fe-Mo-W Galvanic Alloys. *Materials Science*, 2016, Vol. 51, Iss. 5, pp. 701 – 710. DOI: 10.1007/s11003-016-9893-5
22. Feng-jiao H., Jing-tian L., Xin L., Yu-ning H. Friction and wear behavior of electrodeposited amorphous Fe-Co-W alloy deposits. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2004, Vol. 14, Iss. 5, pp. 901 – 906.

23. Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Hapon Yu. K., Nenastina T. A. Functional coatings of ternary alloys of cobalt with refractory metals. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, Vol. 87, pp. 1941 – 1945. DOI: 10.1134/S1070427215012006X
 24. Ved' M. V., Sakhnenko M. D., Bohoyavlens'ka O. V., Nenastina T. O. Modeling of the surface treatment of passive metals. *Materials science*, 2008, Vol. 44, Iss. 1, pp. 79 – 86. DOI: 10.1007/s11003-008-9046-6
 25. Karakurkchi A. V., Ved' M. V., Yermolenko I. Yu., and Sakhnenko N. D. Electrochemical Deposition of Fe–Mo–W Alloy Coatings from Citrate Electrolyte. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2016, Vol. 52, Iss. 1, pp. 43 – 49. DOI: 10.3103/S1068375516010087
 26. Yermolenko I. Y., Ved' M. V., Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D., Kolupaieva Z. I. Electrochemical behavior of Fe^{3+} – WO_4^{2-} – Cit^{3-} and Fe^{3+} – MoO_4^{2-} – WO_4^{2-} – Cit^{3-} systems. *The Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2017, Vol. 2(III), pp. 4 – 14.
 27. Срмоленко І. Ю. Полілігандні електроліти для анодного розчинення сплавів вольфраму / [І. Ю. Срмоленко, М. В. Ведь, С. І. Зюбанова, Д. С. Андрощук] // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4. – С. 192 – 195.
 28. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Karakurkchi A., Yermolenko I. Iron binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, Vol. 383, pp. 346 – 352. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.04>.
- References (transliterated)**
1. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E. J. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. *Surf. Eng. Appl. Electrochem*, 2012, Vol. 48, Iss. 6, pp. 491 – 520.
 2. Podlaha E. J., Landolt D. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, Vol. 144, Iss. 5, pp. 1672 – 1680.
 3. Tsyntsaru N., Dikuser A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova Zh., Sidel'nikova S., Belevskii S., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovskii V. Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2009, Vol. 48, Iss. 7-8, pp. 419 – 428.
 4. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Yermolenko I. Yu. Electroplating and functional properties of Fe–Mo and Fe–Mo–W coatings. *The Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2014, Vol. 5, Iss. 6(98). – pp. 53 – 60.
 5. Yar-Mukhamedova G. Sh. Modified electrolytic Cr-based composite coatings. *Materials science*, 1999, Vol. 35, Iss. 4, pp. 601 – 602.
 6. Ramanauskas R., Gudavičiūtė L., Juškėnas R. Effect of pulse plating on the composition and corrosion properties of Zn–Co and Zn–Fe alloy coatings. *Chemija*, 2008, Vol. 19, pp. 7 – 13.
 7. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Zybanova S. I. Electrodeposition of Iron–Molybdenum Coatings from Citrate Electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, Vol. 87, pp. 276 – 282. DOI: 10.1134/S1070427214030057
 8. Danilov F. I., Sknar I. V., Sknar Yu. E. Electroplating of Ni-Fe Alloys from Methanesulfonate Electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014, Vol. 50, pp. 293 – 296.
 9. Weston D. P., Harris S. J., Shipway P. H., Weston N. J., Yap G. N. Establishing Relationships between Bath Chemistry, Electrodeposition and Microstructure of Co-W Alloy Coatings Produced from a Gluconate Bath. *Electrochimica Acta*, 2010, Vol. 55, pp. 5695 – 5708.
 10. Ćirović N., Spasojević P., Ribić-Zelenović L., Mašković P., Spasojević M. Synthesis, Structure and Properties of Nickel-Iron-Tungsten Alloy Electrodeposits PART I: Effect of Synthesis Parameters on Chemical Composition, Microstructure and Morphology. *Science of Sintering*, 2015, Vol. 47, pp. 347 – 365. DOI: 10.2298/SOS1503347C
 11. Hatchard T. D., Harlow J. E., Cullen K. M., Dunlap R. A., Dahn J. R. Non-Noble Metal Catalysts Prepared from Fe in Acid Solution. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, Vol. 159, pp. B121 – B125.
 12. Vernickaite E., Tsyntsaru N., Cesiulis H. Electrodeposited Co-W alloys and their prospects as effective anode for methanol oxidation in acidic media. *Surf. and Coat. Techn.*, In Press 2016 <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.049>
 13. Tsyntsaru N. I., Belevskii S. S., Volodina G. F., Bersirova O. L., Yapontseva Yu. S., Kublanovskii V. S., and Dikuser A. I. Composition, Structure, and Corrosion Properties of Coatings of Co–W Alloys Electrodeposited under Direct Current. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2007, Vol. 43, Iss. 5, pp. 312 – 317.
 14. Spasojević M., Ćirović N., Ribić-Zelenović L., Spasojević P., Maričić A. Effect of Deposition Current Density and Annealing Temperature on the Microstructure, Hardness and Magnetic Properties of Nanostructured Nickel-Iron-Tungsten Alloys Electrochemical/Electroless Deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, Vol. 161, Iss. 10, pp. D463 – D469. DOI: 10.1149/2.0041410jes
 15. Vernickaite E., Antar Z., Nicolenco A., Kreivaitis R., Tsyntsaru N., Cesiulis H. Tribological and corrosion properties of iron-based alloys *Proceedings of the 8th International Scientific Conference "BALTTTRIB 2015"*. Published on-line 25 Feb. 2016 by Aleksandras Stulginskis University. Kaunas, Lithuania, pp. 162 – 169. DOI: 10.15544/balttrib.2015.29.
 16. Silkin S. A., Gotelyak A. V., Tsyntsaru N., Dikuser A. I., Kreivaitis R., Padgurskas J. (2016). Effect of bulk current density on tribological properties of Fe-W, Co-W and Ni-W coatings. In: *Proceedings of the 8th International Scientific Conference "BALTTTRIB 2015"*. Published on-line 25 February 2016 by Aleksandras Stulginskis University. Kaunas, Lithuania, pp. 51 – 56. DOI: 10.15544/balttrib.2015.10.
 17. Glushkova M., Bairachna T., Ved M., & Sakhnenko M. Electrodeposited cobalt alloys as materials for energy technology. In *MRS Proceedings*, 2013, Vol. 1491, pp. mrsf12-1491-c08-15.
 18. Yapontseva Y. S., Dikuser A. I. & Kyblanovskii V. S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte. *Surf. Engin. Appl. Electrochem*, 2014, Vol. 50, pp. 330 – 366. DOI: 10.3103/S1068375514040139
 19. Salt Liwen Ma, Xiaoli Xi, Zuoren Nie, Tingting Dong, Yuhui Mao Electrodeposition and Characterization of Co-W Alloy from Regenerated Tungsten Salt. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017, Vol. 12, pp. 1034 – 1051. DOI: 10.20964/2017.02.37
 20. Capel H., Shipway P. H., Harris S. J. Sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt–tungsten and cobalt–tungsten–iron alloys. *Wear*, 2003, Vol. 255, pp. 917 – 923. DOI: 10.1016/S0043-1648(03)00241-2
 21. Ved' M. V., Sakhnenko M. D., Karakurkchi H. V., Yermolenko I. Yu., Fomina L. P. Functional Properties of Fe–Mo and Fe–Mo–W Galvanic Alloys. *Materials Science*, 2016, Vol. 51, Iss. 5, pp. 701 – 710. DOI: 10.1007/s11003-016-9893-5
 22. Feng-jiao H, Jing-tian L, Xin L, Yu-ning H. Friction and wear behavior of electrodeposited amorphous Fe-Co-W alloy deposits. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2004, Vol. 14, Iss. 5, pp. 901 – 906.
 23. Sakhnenko N. D., Ved M. V., Hapon Yu. K., Nenastina T. A. Functional coatings of ternary alloys of cobalt with refractory metals. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, Vol. 87, pp. 1941 – 1945. DOI: 10.1134/S1070427215012006X

24. Ved' M. V., Sakhnenko M. D., Bohoyavlens'ka O. V., Nenastina T. O. Modeling of the surface treatment of passive metals. *Materials science*, 2008, Vol. 44, Iss. 1, pp. 79 – 86. DOI: 10.1007/s11003-008-9046-6
25. Karakurkchi A. V., Ved' M. V., Yermolenko I. Yu., and Sakhnenko N. D. Electrochemical Deposition of Fe–Mo–W Alloy Coatings from Citrate Electrolyte. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2016, Vol. 52, Iss. 1, pp. 43 – 49. DOI: 10.3103/S1068375516010087
26. Yermolenko I. Y., Ved' M. V., Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D., Kolupaeva Z. I. Electrochemical behavior of Fe^{3+} – WO_4^{2-} – Cit^{3-} and Fe^{3+} – MoO_4^{2-} – WO_4^{2-} – Cit^{3-} systems. *The Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2017, Vol. 2(III), pp. 4 – 14.
27. Yermolenko I. Y., Ved' M. V., Zyubanova S. I., Androshchuk D. S. Polilighandni elektrolity dlya anodnoho rozchynennya splaviv vol'framu [Poliligand electrolytes for anodic dissolution of tungsten alloys]. *The Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2011, Vol. 4, pp. 192 – 195.
28. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Karakurkchi A., Yermolenko I. Iron binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, Vol. 383, pp. 346 – 352. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.046>

Надійшла (received) 16.11.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Електроосадження тернарних покриттів Fe-Co-W з цитратного електроліту / І. Ю. Єрмоленко, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1249). – С. 102 – 108. – Бібліогр.: 28 назв. – ISSN 2079-0821.

Электроосаждение тернарных покрытий Fe-Co-W из цитратных электролитов / И. Ю. Ермоленко, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 102 – 108. – Бібліогр.: 28 назв. – ISSN 2079-0821.

Electroplating of ternary Fe-Co-W coatings from citrate electrolytes / I. Y. Yermolenko, M. V. Ved', N. D. Sakhnenko // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, chemical engineering and ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No 48 (1249). – P. 102 – 108. – Bibliogr.: 28 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Єрмоленко Ірина Юрївна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник факультету військової підготовки; тел.: (050) 302-05-34, e-mail: kirileshta72@gmail.com

Ермоленко Ирина Юрьевна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший научный сотрудник факультета военной подготовки; тел.: (050) 302-05-34, e-mail: kirileshta72@gmail.com

Yermolenko Iryna – Candidate of Technical Sciences (PhD), National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Senior Researcher of military department; tel.: (050) 302-05-34, e-mail: kirileshta72@gmail.com

Ведь Марина Віталіївна – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії; тел.: (050) 161-80-36, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

Ведь Марина Витальевна – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», профессор кафедры общей и неорганической химии, тел.: (050) 161-80-36, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

Ved' Maryna Vytaliyivna – Doctor of Science, Full Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry; tel.: (050) 161-80-36, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

Сахненко Микола Дмитрович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії; тел.: (050) 289-89-97 e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Сахненко Николай Дмитриевич – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», заведующий кафедрой физической химии; тел.: (050) 289-89-97, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Sakhnenko Nikolay Dmytrovych – Doctor of Science, Full Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Head of the Department of Physical Chemistry; tel.: (050) 289-89-97, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

ЗМІСТ

1.	Башта А. В. Вплив фізичних полів на характеристики міцності конструкційних матеріалів	3
2.	Січевий О. В., Левицька О. Г., Долженкова О. В., Золотько О. В. Порівняльна оцінка активованих вугілля в процесах сорбції нафтопродуктів легкої та середньої фракцій	11
3.	Автомонова В. О., Власенко В. В., Зайцева К. О., Кривільова С. П. Рециклінг відходів виробництва та брухту бетонних конструкцій як центральна ланка концепції екологізації заводів ЗБК	16
4.	Білоус Т. А., Тульський Г. Г., Корогодська А. М., Подустов М. О. Обґрунтування вибору робочих концентрацій оцтової кислоти для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти	24
5.	Ginkul A. P., Krivileva S. P. Decreasing of threats to the condition of environment of turkmenistan at the hydrocarbon and mineral raw materials mining	29
6.	Дрючко О. Г., Стороженко Д. О., Бунякіна Н. В., Іваницька І. О. Хімічні перетворення і властивості проміжних фаз у багатокомпонентних РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів у ході оброблення з тепловою активацією	34
7.	Кривільова С. П. Композиційні матеріали на основі гідроксилапатиту і ZrO_2 , призначені для використання в напружених частинах скелету	46
8.	Зінченко М. Г., Пономаренко Е. Д., Манжай М. А. Оптимізація екструзійного процесу отримання сухих харчових продуктів з крахмалевмісної сировини	52
9.	Логвинков С. М., Попенко Г. С., Шабанова Г. Н., Шумейко В. Н. Сравнительный анализ экологических рисков от эмиссии аммиака при производстве и эксплуатации бетонных изделий	58
10.	Рымар Т. Э. Изучение влияния поверхностно-активных веществ на свойства жидкостекольных теплоизоляционных материалов	62
11.	Михайлова Є. О., Мороз М. О., Сінчеськул О. Л. Хімічне осадження карбонату кальцію різних кристалічних модифікацій	68
12.	Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Шулик И. Г., Шишковский Д. А., Варганов В. В., Карякина Э. Л., Тишина Т. Г., Терлецкая Н. К. Влияние температуры термообработки на фазовый состав и структуру образцов из набивной массы на основе ZrO_2 , стабилизированного комбинированной добавкой CaO и MgO , на фосфатной связке	74
13.	Рищенко М. І., Федоренко О. Ю., Білостоцька Л. О., Дайнеко К. Б., Полухіна К. С. Об'ємне забарвлення клінкерної цегли з використанням техногенної сировини	87
14.	Шабанова Г. Н., Повшук В. В., Бражник Д. А. Термодинамическая оценка реакций антиоксидантнов Al, SiC, Ni, протекающих в периклазоуглеродистых огнеупорах до температур 1000 К	93
15.	Корогодская А. Н., Шабанова Г. Н., Левадная С. В., Школьников Т. В. Термодинамические константы некоторых соединений системы $CaO - CoO - Al_2O_3$	98
16.	Єрмоленко І. Ю., Ведь, М. В., Сахненко М. Д. Електроосадження тернарних покриттів Fe-Co-W з цитратного електроліту	102

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХПІ»

Збірник наукових праць

Серія:
Хімія, хімічна технологія та екологія

48 (1269) 2017

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

Технічний редактор С. З. Зеленцов

Відповідальний за випуск канд. техн. наук Г. Б. Обухова

АДРЕСА РЕДКОЛЕГІЇ:

61002, Харків, вул. Кирпичова 2, НТУ «ХПІ». Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей.
Тел.: (057) 707-63-92, (057) 707-60-51; e-mail: szelentcov@ukr.net

Обл.-вид. № 38-17

Підп. до друку 22 грудня 2017 р. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Таймс. Умов. друк. арк. 10. Облік.-вид. арк. 10
Тираж 300 пр. Зам. № 575667. Ціна договorna.

Видавничий центр НТУ «ХПІ»

Свідоцтво про реєстрацію суб'єкта видавничої справи ДК № 3657 від 24.12.2009 р.
61002, Харків, вул. Кирпичова 2

Надруковано у ТОВ «ПЛАНЕТА ПРИНТ»
61002, Харків, вул. Багалія 16. ТЄДРПОУ 31235131 від 19.12.2000 р.