



ISSN 2079-0821
49' 2017

ВІСНИК

Національного технічного університету
«ХПІ»

Харків

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

ВІСНИК
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 49 (1270) 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. – № 49 (1270). – 100 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.

NATIONAL TECHIKAL UNIVERSITET
“KHARKIV POLYTECHIC INSTITUTE”

BULLETIN

**OF THE NATIONAL TECHIKAL UNIVERSITET
“KHARKIV POLYTECHIC INSTITUTE”**

Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology

№ 49 (1270) 2017

Collected Works

The publication was founded in 1961

Kharkiv
NTU “KhPI”

Bulletin of the National technical universitet “Kharkiv polytechic institute”, Collected Works. Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology. Kharkiv: NTU “KhPI”. 2017. No 49 (1270). – 100 p.

State edition

Certificate of State Committee of Ukraine for Information Policy KB No 5256 from July 2, 2001

The collection is published in – Ukrainian, Russian and English.

Bulletin of the National Technical University “KhPI” included in the “List of scientific professional editions of Ukraine, which can be published results of dissertations for the degree of doctor and candidate of sciences”, approved by Certifying Board of MES of Ukraine on activity academic councils, December 15, 2015. Order number 1328 (appendix 8) of 21.12.2015.

Coordinating Board:

L. L. Tovazhnyanskyy, Dr. Tech. Sci., Prof. **(chief)**;
K. A. Gorbunov, Cand. Tech. Sci. (PhD), Associate Prof. **(secretary)**;
A.P. Marchenko, Dr. Tech. Sci., Prof.; Ye. I. Sokol, member NAS of Ukraine, Dr. Tech. Sci., Prof.;
E. E. Aleksandrov, Dr. Tech. Sci., Prof.; A. V. Bojko, Dr. Tech. Sci., Prof.;
F. F. Gladky, Dr. Tech. Sci., Prof.; M. D. Godlevskii, Dr. Tech. Sci., Prof.;
A. I. Grabchenko, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. G. Danko, Dr. Tech. Sci., Prof.;
V. D. Dmitrienko, Dr. Tech. Sci., Prof.; I. F. Domnin, Dr. Tech. Sci., Prof.;
V. V. Epifanov, Cand. Tech. Sci. (PhD), Prof.; Yu. I. Zajtsev, Cand. Tech. Sci. PhD, Prof.;
P. A. Kachanov, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. B. Klepikov, Dr. Tech. Sci., Prof.;
S. I. Kondrashov, Dr. Tech. Sci., Prof.; V. I. Kravchenko, Dr. Tech. Sci., Prof.;
G. V. Lisachuk, Dr. Tech. Sci., Prof.; O. K. Morachkovskij, Dr. Tech. Sci., Prof.;
V. I. Nikolaenko, Cand. Hist. Sci. (PhD), Prof.; P. G. Pererva, Dr. Econ. Sci., Prof.;
V. A. Pulyaev, Dr. Tech. Sci., Prof.; M. I. Ryshchenko, Dr. Tech. Sci., Prof.;
V. B. Samorodov, Dr. Tech. Sci., Prof.; G. M. Suchkov, Dr. Tech. Sci., Prof.,
Yu. V. Timofeev, Dr. Tech. Sci., Prof.; M. A. Tkachuk, Dr. Tech. Sci., Prof.

Editorial Board:

Editor: M. I. Ryshchenko, Dr. Tech. Sci., Prof.

Secretary: G. M. Shabanova, Dr. Tech. Sci., Prof.

Members of the editorial board: V. L. Avramenko, Dr. Tech. Sci., Prof.;
V. P. Heorhiyivs'kyj, Dr. Pharm. Sci., Prof.; F. F. Gladky, Dr. Tech. Sci., Prof.;
A. M. Karateev, Dr. Tech. Sci., Prof.; M. F. Kleshchev, Dr. Tech. Sci., Prof.;
G. V. Lisachuk, Dr. Tech. Sci., Prof.; O. Ya. Loboyko, Dr. Tech. Sci., Prof.;
M. O. Podustov, Dr. Tech. Sci., Prof.; M. D. Sakhnenko, Dr. Tech. Sci., Prof.;
S. O. Slobods'koy, Dr. Tech. Sci., Prof.; L. L. Tovazhnyanskyy, Dr. Tech. Sci., Prof.;
H. H. Tul'skiy, Dr. Tech. Sci., Prof.; P. Shaporev, Dr. Tech. Sci., Prof.
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)

*Bulletin of the National Technical University “KPI” series “Chemistry, Chemical Technology and Ecology”, scientometric databases indexed in **WorldCat**, **Google Scholar**, **Index Copernicus** and included in the directory of periodicals database **Ulrich's Periodicals Directory** (New Jersey, USA).*

Recommended for publication by the Academic Council of NTU “KhPI”.

Protocol number 11 of December, 22. 2017.

УДК 621.311.61

Б. І. БАЙРАЧНИЙ, Ю. А. ЖЕЛАВСЬКА, Л. М. БОНДАРЕНКО, Н. О. РУДЕНКО, С. Г. ЖЕЛАВСЬКИЙ**ВИКОРИСТАННЯ ВІДНОВЛЮВАНИХ ДЖЕРЕЛ ЕНЕРГІЇ В ЕЛЕКТРОСИНТЕЗІ ВОДНЮ БЕЗ ВИДІЛЕННЯ КИСНЮ**

Показана можливість використання відновлюваних джерел енергії при електросинтезі водню. Наведено характеристики електричних параметрів сонячної батареї типу УН 21 при зміні зовнішнього опору в інтервалі 20 – 200 Ом. При штучному освітленні ці параметри складають 30 – 50 % від потужності сонячного випромінювання. Деполяризація анодного процесу сплавами цинку дозволяє знизити напругу на електролізері на 1,2 – 1,5 В порівняно з воднолужним електролізом, що призводить до економії електроенергії до 50 %. Відсутність виділення кисню робить даний процес більш безпечним.

Ключові слова: безпека, водень, деполяризація, економія, електросинтез, відновлювані джерела.

Показана возможность использования возобновляемых источников энергии при электросинтезе водорода. Приведены характеристики электрических параметров солнечной батареи типа УН 21 при изменении внешнего сопротивления в интервале 20 – 200 Ом. При искусственном освещении эти параметры составляют 30 – 50 % от мощности солнечного излучения. Деполяризация анодного процесса сплавами цинка позволяет снизить напряжение на электролизере на 1,2 – 1,5 В по сравнению с воднощелочным электролизом, что приводит к экономии электроэнергии до 50 %. Отсутствие выделения кислорода делает данный процесс более безопасным.

Ключевые слова: безопасность, водород, деполяризация, экономия, электросинтез, возобновляемые источники.

The potential usage of renewable energy sources for hydrogen synthesis is described. Electrical parameters dependences (current strength, voltage, specific power) on external resistance change in the interval 20 – 200 Ом are received for type УН-21 solar battery. Under artificial sanctification, the values of these parameters are 30 – 50 % of the solar radiation power. Dependences on time of electrolysis voltage changing in investigated solutions are presented. Hydrogen electrosynthesis under these conditions can be carried out at current densities of 1 – 1,5 A/dm². Voltage reduction at the electrolyzer for 1,2 – 1,5 V in comparison with alkaline electrolysis, which leads to electricity saving up to 50 %, can be reached by zinc alloys depolarization of anode process. The depolarization effect is based on aluminum alloy dissolution on anode instead of oxygen discharge. 0,5 dm³ of hydrogen are obtained by using 1 A·h of energy in electrolysis with depolarization. The zinc consumption is 1,3 – 1,4 g. This process is safer because of absence of oxygen discharge and can be used to produce cheaper heat, when hydrogen is burned.

Keywords: depolarization, economy, electrosynthesis, hydrogen, safety, renewable energy sources.

Вступ. Перевагами методу одержання водню електролізом води є його екологічна чистота, можливість створення установок з великим діапазоном продуктивності, простота експлуатації і зручність в роботі, висока чистота одержуваного водню [1, 2].

Сучасні розробки технологій одержання водню електролізом спрямовані на пошук нових електродних матеріалів, процесів, що здатні підвищувати ефективність електросинтезу водню за рахунок зниження енерговитрат [3, 4]

Методика. При проведенні електрохімічних досліджень використовували полікристалічні кремнієві батареї типу УН 21, з робочою площею поверхні 1 дм². Зміну напруги на електролізері досліджували за допомогою електрохімічної схеми, яка складається з джерела струму, амперметра, електролізера з робочим та допоміжним електродом, срібно-хлоридного електрода порівняння. Електроліт – розчин 3 % NH₄Cl (30 г/дм³), робоча поверхня електродів 0,5 – 2 см².

Результати та обговорення. На рисунку 1, рисунку 2 та рисунку 3 приведені електричні параметри батареї типу УН 21 при зміні зовнішнього опору ($R = 0 - 200$ Ом). Сила струму батареї в інтервалі опору 1 – 20 Ом має величину 0,2 – 0,6 А, а при опорах, що мають значення 40 – 200 Ом сила струму

не перевищує 0,1 А (рис. 1). Напруга на батареї при опорі 50 – 200 Ом має величину 3,1 – 3,2 В, а при опорі від 1 до 20 Ом робоча напруга різко падає до 2 В (рис. 2).

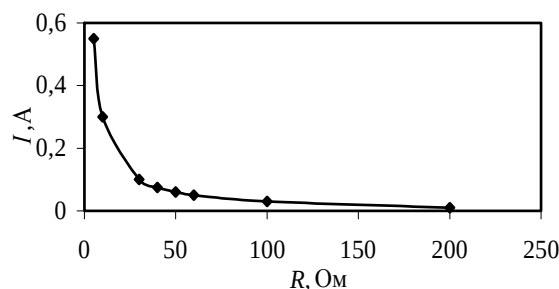


Рис. 1 – Залежність струму від зовнішнього опору

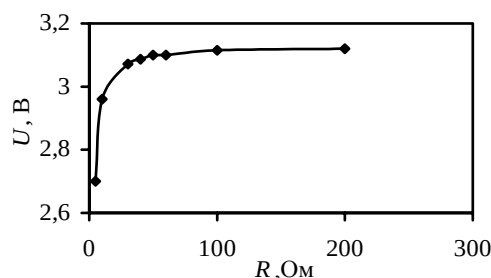


Рис. 2 – Залежність напруги від зовнішнього опору

Максимальна потужність, яка може бути отримана від такої батареї при малому опорі 1 – 20 Ом має величину 0,2 – 1,5 Вт, а при значних опорах вона падає до величини менше 0,1 Вт (рис. 3).

Такі параметри можливо отримати від даної батареї при прямому сонячному випромінюванні, при штучному випромінюванні параметри (струм і потужність) складають 30 – 50 % від потужності сонячного випромінювання.

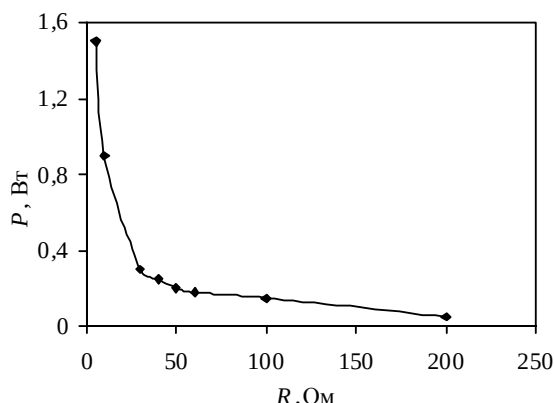


Рис. 3 – Залежність потужності від зовнішнього опору

На основі досліджених електродних матеріалів в роботі [3] визначено, що найбільшу деполяризуючу дію на баланс напруги отримання водню має використання цинкового аноду та катода з нікелю або титану ВТ6.

Напруга електролізу (рис. 4, кр. 1) змінюється від $U = 0,1$ до $0,6$ В, що менше на $1,2 - 1,5$ В у порівнянні зі зміною напруги при лужному електролізі на ОРТА анодах [1]. При зростанні густини струму майже лінійно зростає і напруга на електролізері.

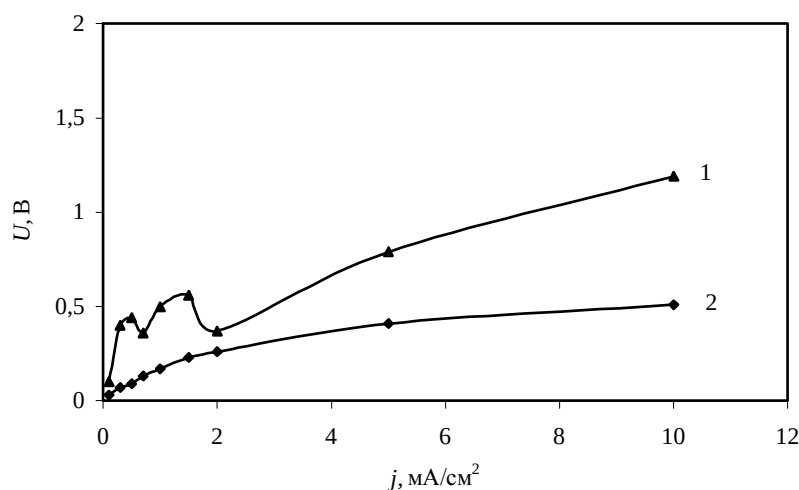


Рис. 4 – Баланс напруги електролізу при використанні сонячної батареї з різними парами електродів: 1 – катод ВТ-6, анод – Zn; 2 – катод Ni, анод – Zn.

Також показана зміна балансу напруги на електролізері електросинтезу водню (рис. 4) в 3 % розчині NH_4Cl , в якому катода брали зі сплаву ВТ-1, а анодами були електроди з цинку (кр. 2).

При використанні цинку напруга на електролізері зменшується до величини $U = 0,5 - 1$ В, що пов'язано з ефектом деполяризації анодної реакції. В розчині NH_4Cl на цинковому аноді замість виділення кисню протікає реакція розчинення цинку, що дає можливість зменшення витрат енергії до 50 %.

Стабілізація густини струму викликає також і стабілізацію балансу напруги з незначними коливаннями $\Delta U = 0,1 - 0,2$ В (рис. 5).

Використання сонячних джерел струму не впливає на режими електросинтезу водню, а тому на основі таких залежностей можливо зробити висновок, що при використанні відновлюваних джерел енергії можливо вести гальваностатичний електросинтез водню при напрузі $U = 0,4 - 0,9$ В та густинах струму від $(1 - 1,5)$ А/дм².

На основі проведених досліджень рекомендується електрохімічний модуль синтезу водню з подальшим його спалюванням, схема якого приведена на рис. 6. Він складається з: джерела струму на сонячній енергії (1), акумулятора (2), камери спалювання водню (3), електролізера отримання H_2 (4) і ємності утилізації розчину $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (5). Отримання тепла відбувається шляхом подачі електричної енергії на електроліз від сонячної батареї або енергії накопиченої в акумуляторі.

Отриманий водень подається на очистку від вологи, а потім до камери спалювання. Продукти спалювання H_2 виводяться в навколишнє середовище. Відпрацьований розчин амонійних солей цинку збирають и регенерують у вигляді цинкового порошку, використовують повторно в якості аноду.

В даному модулі за рахунок деполяризації анодної реакції кисень не виділяється, що збільшує екологічну безпеку процесу. Даний модуль отримання екологічно безпечного тепла має велику перспективу використання в побутових умовах.

Розрахунки витрат електроенергії на отримання тепла свідчать, що при використанні 1 А·год ємності електролізом з деполяризацією отримують $0,5 \text{ дм}^3 H_2$.

Можливо вести гальваностатичний електросинтез водню при напрузі $U = 0,4 - 0,9 \text{ В}$ та густинах струму від 1 А/дм^2 до $1,5 \text{ А/дм}^2$. Витрати цинку для реалізації цього процесу складають $1,3 - 1,4 \text{ г/Вт·год}$.

Враховуючи ці показники, використання сонячних батарей при електросинтезі водню з деполяризацією анодного процесу, дає змогу отримати екологічно безпечне тепло з економією майже 50 % затрат матеріалів та електроенергії

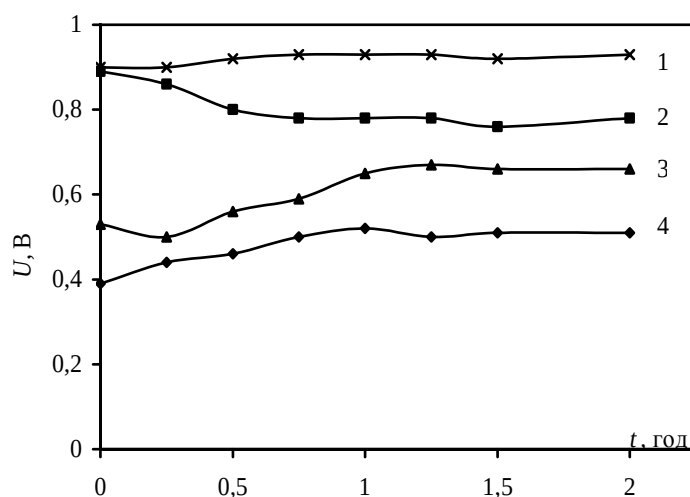


Рис. 5 – Зміна напруги електролізу у часі при синтезу водню з різними парами електродів: 1 – катод ВТ-6, анод – ЦАМ; 2 – катод ВТ-6, анод – Zn; 3 – катод Ni, анод – ЦАМ; 4 – катод Ni, анод – Zn.

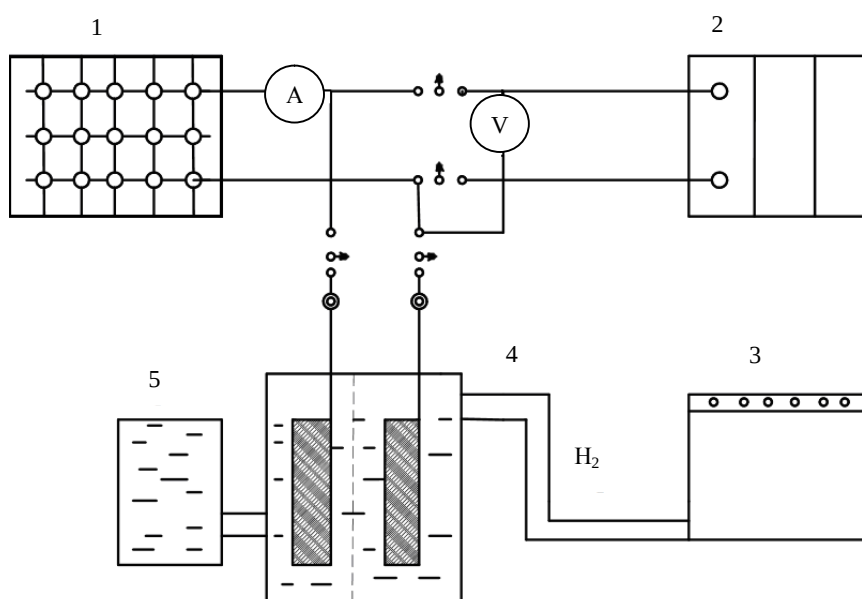


Рис. 6 – Схема отримання і спалювання водню: 1 – сонячна батарея; 2 – акумулятор; 3 – камера спалювання H_2 ; 4 – електролізер; 5 – ємність для відпрацьованого розчину.

Висновки.

Встановлена можливість використання відновлюваних джерел енергії в електросинтезі водню без виділення кисню.

Електросинтез водню з деполяризацією анодного процесу цинком та його сплавами дає змогу заощаджувати електроенергію на 30 – 50 %.

Запропоновано модуль електросинтезу водню в електрохімічному реакторі без діафрагми та без виділення кисню.

Відсутність виділення кисню робить даний процес більш безпечним.

Список літератури

1. Козин Л. Ф. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы / Л. Ф. Козин, С. В. Волков. – К.: Наукова думка, 2006. – 772 с.
2. Байрачний Б. І. Перспективи використання сонячних батарей у водневій енергетиці для автономного забезпечення тепловою енергією / [Б. І. Байрачний, Г. Г. Тульський, Ю. А. Желавська та інші] // Відновлювана енергетика. – 2015. – № 1. – С. 11 – 14.
3. Байрачний Б. І. Дослідження впливу природи електродного матеріалу на параметри електросинтезу водню / Б. І. Байрачний, Ю. А. Желавська, О. В. Вороніна // Вісник НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35. – С. 65 – 71.
4. Манилевич Ф. Д. Закономерности выделения водорода на гладком и поверхностно структурированном кобальте /

Ф. Д. Манилевич, А. И. Лысого, Л. Ф. Козин // Український хімічний журнал. – 2014. – № 4. – С. 103 – 111.

References (transliterated)

1. Kozin L. F., Volkov S. V. Sovremennaja jenergetika i jekologija. Problemy i perspektivy [Modern energy and ecology. Problems and prospects]. Kiev, Naukova dumka Publ., 2006. – 772 p.
2. Bayrachniy B. I., Tulsy H. H., Zhelavska Yu. A., Bayrachniy V. B., Oliynyk O. A. Perspektyvy vykorystannya sonyachnykh batarey u vodnevyj enerhetytsi dlya lavtonomnoho zabezpechen-nya teplovoyu enerhiyeyu [Prospects for the use of solar batteries in hydrogen energy for autonomous heat supply]. Vidnovlyuvana enerhetyka, 2015, No 1, pp. 11 – 14.
3. Bajrachniy B. I., Zhelavska Yu. A., Voronina E. V. Doslidzhennya vplyvu pryrody elektrodnoho materialu na parametry elektrosyntezy vodnyu [Study of the influence of electrode material nature on the parameters of the hydrogen electrosynthesis]. Visnyk NTU “KhPI” [Bulletin of the National Technical University “KhPI”], Kharkov, NTU “KhPI” Publ., 2016, No 35, pp. 65 – 71.
4. Manilevich F. D., Lusogor A. I., Kozin L. F. Zakonomernosti vydelenija vodoroda na gladkom i poverhnostno strukturirovanom kobal'te [Hydrogen evolution patterns on smooth and superficially structured cobalt]. Ukrainian Chemistry Journal, 2014, No 4, pp. 103 – 111.

Надійшло (received) 17.01.18

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Використання відновлюваних джерел енергії в електросинтезі водню без виділення кисню / Б. І. Байрачний, Ю. А. Желавська, Л. М. Бондаренко, Н. О. Руденко, С. Г. Желавський // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 49 (1270). – С. 5 – 9. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Использование возобновляемых источников энергии в электросинтезе водорода без выделения кислорода / Б. И. Байрачный, Ю. А. Желавская, Л. Н. Бондаренко, Н. О. Руденко, С. Г. Желавський // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 49 (1270). – С. 5 – 9. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Use of renewable energy sources in the hydrogen electrosynthesis without oxygen release / B. I. Bairachniy, Y. A. Zhelavska, L. M. Bondarenko, N. O. Rudenko, S. G. Zhelavskyi // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, chemistry technology and ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2017. – No 49 (1270). – P. 5 – 9. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Байрачний Борис Іванович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технічної електрохімії; тел.: (095) 415-18-22, e-mail: bb-i@ukr.net

Байрачный Борис Иванович – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», профессор кафедры технической электрохимии, тел.: (095) 415-18-22, e-mail: bb-i@ukr.net

Bairachnyi Boris Ivanovych – Doctor of Technical Sciences, Full Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Professor at the Department of Technical electrochemistry, tel.: (095) 415-18-22, e-mail: bb-i@ukr.net

Желавська Юлія Анатоліївна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», науковий співробітник кафедри технічної електрохімії; тел.: (095) 773-68-50, e-mail: iu-lia@ukr.net

Желавская Юлия Анатольевна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», научный сотрудник кафедры технической электрохимии, тел.: (095) 773-68-50, e-mail: iu-lia@ukr.net

Zhelavska Yulia Anatoliyivna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, scientific researcher at the Department of Technical electrochemistry; tel.: (095) 773-68-50, e-mail: iu-lia@ukr.net

Бондаренко Людмила Миколаївна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», науковий співробітник кафедри Технічної електрохімії; тел.: (099) 548-53-28; e-mail: bb-i@ukr.net

Бондаренко Людмила Николаевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», научный сотрудник кафедры Технической электрохимии; тел.: (099) 548-53-28; e-mail: bb-i@ukr.net

Bondarenko Lyudmila Mykolaiyvna – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, researcher at the Department of Technical electrochemistry; tel.: (099) 548-53-28, e-mail: bb-i@ukr.net

Руденко Наталія Олександрівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; тел.: (050) 920-85-28; e-mail: bb-i@ukr.net

Руденко Наталия Александровна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирант; тел.: (050) 920-85-28; e-mail: bb-i@ukr.net

Rudenko Nataliia Olexandrivna – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, postgraduate student; tel.: (050) 920-85-28, e-mail: bb-i@ukr.net

Желавський Сергій Григорович – кандидат технічних наук, директор науково-виробничої фірми «Нові технології для бізнесу»; тел.: (050) 597-59-82; e-mail: iu-lia@ukr.net

Желавский Сергей Григорьевич – кандидат технических наук, директор научно-производственной фирмы «Новые технологии для бизнеса», тел.: (050) 597-59-82, e-mail: iu-lia@ukr.net

Zhelavskiy Sergiy Grygorovych – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), general manager at research and production company “New technologies for business”; tel.: (050) 597-59-82, e-mail: iu-lia@ukr.net

УДК 621.35

Т. А. БІЛОУС, Г. Г. ТУЛЬСЬКИЙ, О. Л. МАТРУНЧИК

ОБҐРУНТУВАННЯ СКЛАДУ ЕЛЕКТРОЛІТУ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ ПЕРОКСИОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Використання електрохімічного синтезу дозволяє одержувати пероксиоцтову кислоту високої чистоти. Обґрунтовано необхідність застосування електропровідної добавки для зменшення питомого опору електроліту. В якості добавки обрано H_2SO_4 . Методом вольт-амперометрії досліджені анодні процеси в водних розчинах 3 моль/дм³ оцтової кислоти в діапазоні концентрацій добавки сульфатної кислоти 0,2...0,5 моль/дм³ на платиновому електроді. Показано, що збільшення концентрації сульфатної кислоти від 0,2 до 0,5 моль/дм³ призводить до збільшення електропровідності електроліту та зменшенню перенапруги утворення пероксиоцтової кислоти. Електрохімічний синтез пероксиоцтової кислоти доцільно проводити в діапазоні густин струму 500...1500 А/м², при якому спостерігається максимальний вихід за струмом цільового продукту. Запропоновано склад електроліту, що дає можливість напрацьовувати ($j = 100$ мА/см², $Q = 2,6$ А·год) розчини з концентрацією кінцевого продукту 0,01 %.

Ключові слова: оцтова кислота, пероксиоцтова кислота, електропровідна добавка, сульфатна кислота, електрохімічний синтез, платиновий анод.

Использование электрохимического синтеза позволяет получать пероксиуксусную кислоту высокой чистоты. Обосновано необходимость использования электропроводящей добавки для уменьшения удельного сопротивления электролита. В качестве добавки выбрано H_2SO_4 . Методом вольт-амперометрии исследованы анодные процессы в водных растворах 3 моль/дм³ уксусной кислоты в диапазоне концентраций добавки серной кислоты 0,2...0,5 моль/дм³ на платиновом электроде. Показано, что увеличение концентрации серной кислоты от 0,2 до 0,5 моль/дм³ приводит к увеличению электропроводности электролита и уменьшению перенапряжения образования пероксиуксусной кислоты. Электрохимический синтез пероксиуксусной кислоты целесообразно проводить в диапазоне плотностей тока 500...1500 А/м², при котором наблюдается максимальный выход по току целевого продукта. Предложен состав электролита, который позволяет набирать ($j = 100$ мА/см², $Q = 2,6$ А·ч) растворы с концентрацией конечного продукта 0,01 %.

Ключевые слова: уксусная кислота, пероксиуксусная кислота, электропроводящая добавка, серная кислота, электрохимический синтез, платиновый анод.

A high-purity peroxyacetic acid may be produced by electrochemical method. The electroconductive additive must be used to reduce the resistivity of the electrolyte. Sulfuric acid is selected as an additive. Anodic processes in aqueous solutions of 3 mol/dm³ acetic acid in the range of concentrations of sulfuric acid additive 0,2...0,5 mol/dm³ have been investigated by the voltammetry method on a platinum electrode. It has been shown that an increase in the concentration of sulfuric acid from 0,2 to 0,5 mol/dm³ leads to an increase in the electroconductivity of the electrolyte and a decrease in the overvoltage of the formation of peroxyacetic acid. The composition of the electrolyte, which ensures the voltage drop in the anolyte in the electrochemical synthesis of peroxyacetic acid is not higher than 50 mV, is justified. Further research will be conducted in the anolyte of the following composition, mol/dm³: $\text{CH}_3\text{COOH} - 3$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,5$. Electrochemical synthesis of peroxyacetic acid is advisable to conduct in the range of current densities of 500...1500 А/м², at which the maximum current efficiency of the target product is observed. The composition of the electrolyte is proposed, which allows to produce solutions ($j = 100$ мА/см², $Q = 2,6$ А·h) with a final product concentration of 0,01 %.

Keywords: acetic acid, peroxyacetic acid, electroconductive additive, sulfuric acid, electrochemical synthesis, platinum anode.

Вступ. Пероксиоцтова кислота (ПООК) – це сильний дезінфектант з широким спектром антимікробної активності. Використовується як дезінфікуючий і протимікробний засіб (робочі розчини з концентрацією ПООК 0,001...0,3 %) 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 недовгим терміном зберігання.

При синтезі ПООК хімічним методом використовують: концентровану оцтову кислоту, концентрований пероксид водню (≥ 60 %) та кислотний каталізатор – H_2SO_4 [1 – 6]. Процес утворення ПООК хімічним способом відбувається зі значними втратами пе-

роксиду водню, а кінцевий продукт потребує застосування стабілізаторів та спеціальних умов зберігання.

Застосування електрохімічних методів синтезу ПООК, безпосередньо на місцях використання, виключає витрати пов'язані з хімічним синтезом, транспортуванням та зберіганням, кислота виробляється у кількості, необхідній для споживання [7 – 14].

Основною проблемою електролізу водних розчинів оцтової кислоти є значний питомий опір електроліту та відповідно, високі питомі витрати електроенергії при синтезі ПООК.

Мета роботи. Обґрунтувати вибір електропровідної добавки для електрохімічного синтезу ПООК. Дослідити вплив добавки на кінетику анодних процесів в водних розчинах оцтової кислоти на платиновому електроді.

Методика експерименту. Електроліти готували

з концентрованої оцтової та сульфатної кислот марки «хч».

Виміри питомої електропровідності проводили в інтервалі температур 288...313 К з використанням моста змінного струму Р-5083. Концентрація оцтової кислоти змінювалась в діапазоні 0,5...9,0 моль/дм³.

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 електрохімічній комірі при температурі 285...288 К. 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.

Електроліз проводили в електролізері з розділенням катодного і анодного простору діафрагмою з полівінілхлориду. Товщина шару електроліту складала 10 мм. Задану температуру електроліту підтримували пропусканням проточної води (278...281 К) через охолоджуючу камеру електролізера. Джерело живлення постійного струму Б5-46. Анод – платина, з робочою поверхнею 17,5 см². Допоміжний електрод – 12Х18Н10Т.

Концентрацію напрацьованої ПООК визначали методом йодометричного титрування.

Результати експерименту та їх обговорення. Дослідження впливу концентрації оцтової кислоти на її електропровідність показали, що найбільшу питому електропровідність мають розчини в діапазоні концентрацій 2...5 моль/дм³ (табл. 1).

Таблиця 1 – Значення питомої електропровідності водних розчинів оцтової кислоти при 288 К

Концентрація CH ₃ COOH, моль/дм ³	$\kappa \cdot 10^3$, См/см
0,5	0,70
1,0	1,17
2,0	1,47
3,0	1,53
4,0	1,52
5,0	1,38
6,0	1,23
7,0	1,07
8,0	0,87
9,0	0,68

Для подальших досліджень обрана концентрація оцтової кислоти 3 моль/дм³, як така, що потребує найменших енергетичних витрат для забезпечення робочої температури електролізу.

Для зниження питомого опору електроліту необхідно ввести до його складу електропровідну добавку. В якості електропровідної добавки обрано H₂SO₄, так як при потенціалах електрохімічного синтезу ПООК вона не буде приймати участь в анодному процесі на відміну від HCl. Також, додавання сульфатів у розчин оцтової кислоти не буде надавати промотуючу дію на суміщене, з цільовим процесом, виділення кисню.

Вибір концентрації сульфатної кислоти базувався на наступному: падіння напруги в аноліті не повинно перевищувати 50 мВ.

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 рН та потенціалів [12 – 14].

На рисунку 1 представлена анодна потенціодинамічна залежність отримана на платиновому електроді в водному розчині оцтової кислоти.

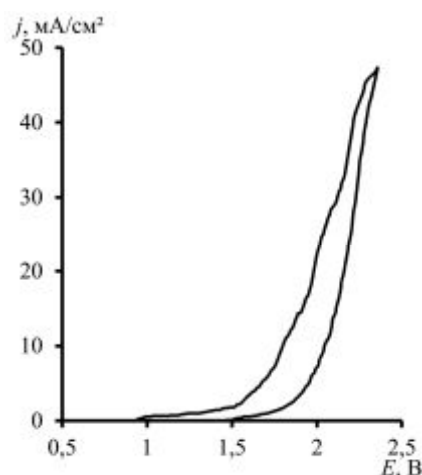
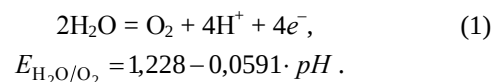
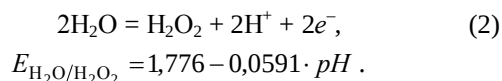


Рис. 1 – Анодна поляризаційна залежність на платині в 3 моль/дм³ розчині оцтової кислоти.

Підйом струму (рис. 1) починається при потенціалі 0,9...1,1 В та супроводжується виділенням кисню за реакцією:



У 3 моль/дм³ розчині оцтової кислоти рівноважний потенціал кисневої реакції складає 1,099 В. До потенціалів менше за 1,55...1,65 В зростання густини струму незначне (рис. 1), завдяки обраному матеріалу аноду. Стрімке зростання густини струму зі збільшенням потенціалу аноду більше за 1,65 В пов'язане з перебігом процесу утворення пероксиду водню за реакцією:



Діапазон потенціалів електрохімічного синтезу пероксиду водню співпадає з потенціалами електрохімічного утворення ($E_{\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,689 \text{ В}$) ПООК. Тобто, процеси електрохімічного утворення пероксиду водню та ПООК є суміщеними або навіть пов'язаними.

Встановити природу анодних процесів на платині у 3 моль/дм^3 розчині оцтової кислоти, при анодних потенціалах більше $1,65 \text{ В}$, можна за допомогою аналізу продуктів анодного синтезу.

Відомо, що платина являється каталізатором розпаду пероксиду водню, тому єдиним продуктом анодної реакції в водних розчинах оцтової кислоти являється кисень. Маючи за мету гальмування виділення кисню доцільно проводити процес електролізу в розчинах оцтової кислоти з добавкою промоторів утворення перексо-групи.

На рисунку 2 представлені анодні потенціодинамічні залежності отримані на платиновому електроді в 3 моль/дм^3 розчині оцтової кислоти з різною концентрацією сульфатної кислоти в якості електропровідної добавки.

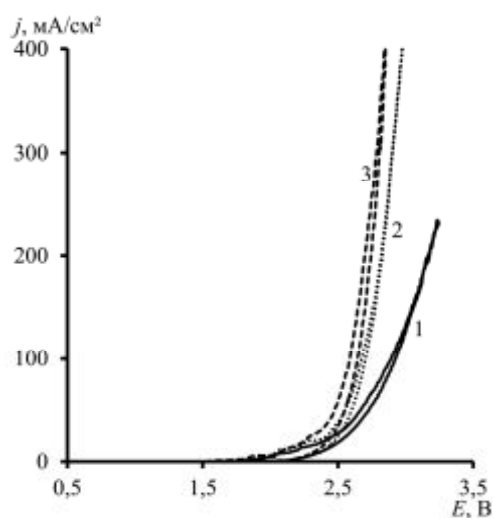


Рис. 2 – Анодні поляризаційні залежності на платині в 3 моль/дм^3 розчинах оцтової кислоти з концентрацією електропровідної добавки H_2SO_4 , моль/дм^3 : 1 – 0,2; 2 – 0,35; 3 – 0,5.

Підйом струму (рис. 2) починається при потенціалах $1,5 \dots 1,9 \text{ В}$ та супроводжується виділенням кисню. Враховуючи потенціали при яких виділяється кисень можна стверджувати, що цей процес протікає через утворення пероксиду водню [12 – 14].

Порівнявши рисунок 1 та рисунок 2 можна стверджувати, що введення до складу електроліту електропровідної добавки – H_2SO_4 , зменшує питомий опір розчину і гальмує процес виділення кисню (за рахунок конкурентної адсорбції іонів SO_4^{2-} , CH_3COO^- , OH^- та молекул CH_3COOH), з чим пов'язано зміщення потенціалів підйому струму в більш електропозитивну область.

Для подальшого обґрунтування вибору концентрації електропровідної добавки в таблиці 2 наведені значення постійних Тафеля a та b для відповідного складу електроліту.

Таблиця 2 – Значення постійних Тафеля a та b

№	Склад електроліту, моль/дм^3	Перша Тафелівська ділянка		Друга Тафелівська ділянка	
		a , В	b , В	a , В	b , В
1	$\text{CH}_3\text{COOH} - 3$	0,41	0,82	—	—
2	$\text{CH}_3\text{COOH} - 3$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,2$	1,50	0,26	0,32	1,05
3	$\text{CH}_3\text{COOH} - 3$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,35$	1,50	0,26	1,32	0,50
4	$\text{CH}_3\text{COOH} - 3$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,5$	1,35	0,24	1,44	0,34

Згідно даних наведених в таблиці 2 для першого складу електроліту спостерігається одна Тафелівська ділянка та вона відповідає процесу виділення кисню.

Для 2...4 складу електроліту (табл. 2) спостерігається дві Тафелівські ділянки.

Перша, в діапазоні потенціалів $1,5 \dots 2,1 \text{ В}$, відповідає процесу виділення кисню.

На другій Тафелівській ділянці, в діапазоні потенціалів $2,4 \dots 3,2 \text{ В}$, анодний процес лімітується утворенням ПООК по електрохімічному механізму [13, 14]. Слід зауважити, що зі збільшенням складу електропровідної добавки від $0,2$ до $0,5 \text{ моль/дм}^3$ перенапряга утворення ПООК зменшується, про що свідчить зміна значення постійної b для відповідної Тафелівської ділянки в таблиці 2.

Згідно отриманих результатів дослідження кінетики анодних процесів, електрохімічний синтез ПООК доцільно проводити в діапазоні густин струму $500 \dots 1500 \text{ А/м}^2$, при якому спостерігається максимальний вихід за струмом цільового продукту.

На основі вище сказаного було обрано наступний склад електроліту, моль/дм^3 : $\text{CH}_3\text{COOH} - 3$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,5$. З даним складом електроліту було проведено електроліз ($j = 100 \text{ мА/см}^2$, $Q = 2,6 \text{ А-год}$) та за тим, визначена концентрація напрацьованої ПООК, котра склала $0,01 \%$.

Висновки.

Обґрунтовано склад електроліту, який забезпечує падіння напруги в аноліті, при електрохімічному синтезі ПООК, не вище за 50 мВ. Подальші дослідження будуть проводитись в аноліті наступного складу, моль/дм³: CH₃COOH – 3, H₂SO₄ – 0,5.

Показано, що збільшення концентрації сульфатної кислоти від 0,2 до 0,5 моль/дм³ призводить до збільшення електропровідності електроліту та зменшенню перенапруги утворення ПООК.

Електрохімічний синтез ПООК доцільно проводити в діапазоні густин струму 500...1500 А/м², при якому спостерігається максимальний вихід за струмом цільового продукту.

Електроліз ($j = 100$ мА/см², $Q = 2,6$ А·год) електроліту обраного складу дає можливість напрацьовувати розчини з концентрацією ПООК 0,01 %.

Список літератури

- 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.
- Zhao X., Zhang T., Zhou Y., Liu D. *Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide. Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis*. Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical, 2007, Vol. 271, pp. 246 – 252.
- Zhao X., Cheng K., Hao J., Liu D. *Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide. Part II: Kinetics for spontaneous decomposition of peracetic acid in the liquid phase*. Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical, 2008, Vol. 284, pp. 58 – 68.
- Zhao X., Zhang T., Zhou Y., Liu D. *Preparation of peracetic acid from acetic acid and hydrogen peroxide: experimentation and modeling*. Chinese Journal of Process Engineering, 2008, Vol. 8, No 1, pp. 35 – 41.
- Sun X., Zhao X., Du W., Liu D. *Kinetics of formic acid-autocatalyzed preparation of performic acid in aqueous phase*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, Vol. 19, No 6, pp. 964 – 971.
- Zhang T., Luo J., Chuang K., Zhong L. *Peracetic acid synthesis by acetaldehyde liquid phase oxidation in trickle bed reactor*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2007, Vol. 15, No 3, pp. 320 – 325.
- 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.
- Saha M. S., Denggerile A., Nishiki Y., Furuta T., Ohsaka T. *Synthesis of peroxyacetic acid using in situ electrogenerated hydrogen peroxide on gas diffusion electrode*. Electrochemistry Communications, 2003, Vol. 5, pp. 445 – 448.
- Cotillas S., Sánchez-Carretero A., Cañizares P., Sáez C., Rodrigo M. A. *Electrochemical synthesis of peroxyacetic acid using conductive diamond electrodes*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, Vol. 50, pp. 10889 – 10893.
- Ruiz-Ruiz E. J., Meas Y., Ortega-Borges R., Jurado Baizabal J. L. *Electrochemical production of peroxocarbonate at room temperature using conductive diamond anodes*. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2014, Vol. 50, No 6, pp. 478 – 484.
- Cañizares P., Sáez C., Sánchez-Carretero A., Rodrigo M. A. *Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology*. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, Vol. 39, pp. 2143 – 2149.
- Bilous T. A., Tulskey G. G. *Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: monograph*. Kyiv: KNUTD, 2016, pp. 244 – 248.
- Bilous T. A., Tulskey G. G., Matrunchyk O. L. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph*. Kyiv: KNUTD, 2017, pp. 230 – 234.
- Білоус Т. А. Обґрунтування вибору робочих концентрацій оцтової кислоти для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти / [Т. А. Білоус, Г. Г. Тульський, А. М. Корогодська, М. О. Подустов] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48. – С. 24 – 28.

References (transliterated)

- 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.
- Zhao X., Zhang T., Zhou Y., Liu D. *Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide. Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis*. Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical, 2007, Vol. 271, pp. 246 – 252.
- Zhao X., Cheng K., Hao J., Liu D. *Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide. Part II: Kinetics for spontaneous decomposition of peracetic acid in the liquid phase*. Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical, 2008, Vol. 284, pp. 58 – 68.
- Zhao X., Zhang T., Zhou Y., Liu D. *Preparation of peracetic acid from acetic acid and hydrogen peroxide: experimentation and modeling*. Chinese Journal of Process Engineering, 2008, Vol. 8, No 1, pp. 35 – 41.
- Sun X., Zhao X., Du W., Liu D. *Kinetics of formic acid-autocatalyzed preparation of performic acid in aqueous phase*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, Vol. 19, No 6, pp. 964 – 971.
- Zhang T., Luo J., Chuang K., Zhong L. *Peracetic acid synthesis by acetaldehyde liquid phase oxidation in trickle bed reactor*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2007, Vol. 15, No 3, pp. 320 – 325.
- 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.
- Saha M. S., Denggerile A., Nishiki Y., Furuta T., Ohsaka T. *Synthesis of peroxyacetic acid using in situ electrogenerated hydrogen peroxide on gas diffusion electrode*. Electrochemistry Communications, 2003, Vol. 5, pp. 445 – 448.
- Cotillas S., Sánchez-Carretero A., Cañizares P., Sáez C., Rodrigo M. A. *Electrochemical synthesis of peroxyacetic acid using conductive diamond electrodes*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, Vol. 50, pp. 10889 – 10893.
- Ruiz-Ruiz E. J., Meas Y., Ortega-Borges R., Jurado Baizabal J. L. *Electrochemical production of peroxocarbonate at room temperature using conductive diamond anodes*. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2014, Vol. 50, No 6, pp. 478 – 484.
- Cañizares P., Sáez C., Sánchez-Carretero A., Rodrigo M. A. *Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology*. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, Vol. 39, pp. 2143 – 2149.
- Bilous T. A., Tulskey G. G. *Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: monograph*. Kyiv: KNUTD, 2016, pp. 244 – 248.
- Bilous T. A., Tulskey G. G., Matrunchyk O. L. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph*. Kyiv: KNUTD, 2017, pp. 230 – 234.

14. Bilous T. A., Tulsy G. G., Korohodsk A. M., Podustov M. O. *Obgruntuvannya vyboru robochykh kontsentratsii otstovoï kysloty dlia elektrokhimichnoho syntezu peroksyotstovoï kysloty* [Justification of the choice of working concentrations of acetic acid for the

electrochemical synthesis of peroxyacetic acid]. *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2017, № 48, pp. 24 – 28.

Надійшла (received) 21.02.18

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Обґрунтування складу електроліту для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти / Т. А. Білоус, Г. Г. Тульський, О. Л. Матрунчик // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 10 – 14. – Бібліогр.: 14 назв. – ISSN 2079-0821.

Обоснование состава электролита для электрохимического синтеза пероксиуксусной кислоты / Т. А. Белоус, Г. Г. Тульский, О. Л. Матрунчик // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 10 – 14. – Бібліогр.: 14 назв. – ISSN 2079-0821.

Justification of the electrolyte composition for the electrochemical synthesis of peroxyacetic acid / T. A. Bilous, G. G. Tulsy, O. L. Matrunchyk // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2017. – No 49 (1270). – P. 10 – 14. – Bibliogr.: 14 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.

Тульський 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

Tulsky 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

Матрунчик Ольга Леонідівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; тел.: (099) 059-92-10; e-mail: olenka12578@gmail.com

Матрунчик Ольга Леонидовна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирант; тел.: (099) 059-92-10; e-mail: olenka12578@gmail.com.

Matrunchyk Olga Leonidivna – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", postgraduate student; tel.: (099) 059-92-10; e-mail: olenka12578@gmail.com

УДК 911.6: 630

Ю. В. БУЦ**МОДЕЛЮВАННЯ РИЗИКУ УРАЖЕННЯ ПОЖЕЖАМИ ЛІСОВИХ ЕКОГЕОСИСТЕМ У ХАРКІВСЬКОМУ РЕГІОНІ**

Метою дослідження стало встановлення ймовірності виникнення пожеж та ризику ураження лісових екогеосистем у Харківському регіоні. Проведені розрахунки ймовірності виникнення пожеж в екогеосистемах. Питомий ризик пошкодження використаний як ефективний показник для картографування й порівняльної оцінки ризику від небезпечних природних і техноприродних процесів, які призводять до трансформації екогеосистем. За даними проведених розрахунків створено картографічний матеріал, що характеризує ризик ураження території внаслідок лісових пожеж.

Ключові слова: пожежна небезпека, визначення ризику, картографування, екогеосистеми, пірогенна трансформація, прогнозування.

Целью исследования стало установление вероятности возникновения пожаров и риска поражения лесных экосистем в Харьковском регионе. Проведены расчеты вероятности возникновения пожаров в экосистемах. Удельный риск повреждения использован как эффективный показатель для картографирования и сравнительной оценки риска опасных природных и техноприродных процессов, которые приводят к трансформации экосистем. По данным проведенных расчетов создан картографический материал, характеризующий риск поражения территории в результате лесных пожаров.

Ключевые слова: пожарная опасность, определение риска, картографирование, экосистемы, пирогенная трансформация, прогнозирование.

The actual problem of the present is the establishment of the probability of occurrence of fires and the risk of their spread (defeat) in ecogeosystems. From the point of view of ecological safety and rational nature management, it is important to determine the consequences of the influence of forest fires on the ecogeosystem, which in this case is expressed by the risk of spreading or the area passed by fire. The aim of the study was to establish the likelihood of fires and the risk of destruction of forest ecogeosystems in the Kharkov region. According to statistical data of the Kharkov regional department of forestry and hunting economy, the probability of occurrence of fires in ecogeosystems of forest massifs is calculated. The specific risk of damage is used as an effective indicator for mapping and comparative assessment of the risk of hazardous natural and techno-natural processes that lead to the transformation of ecogeosystems, especially in the absence of reliable information on the location and cost of individual ecogeosystems.

According to the calculations carried out, cartographic material is created that characterizes the risk of damage to the territory as a result of forest fires. For the cartographic basis, the map of the administrative-territorial structure of the Kharkov region, with the predetermined boundaries of the forestry enterprises of the Kharkov regional department of forestry and hunting, was chosen. The differentiation of the background displays the probability of the destruction of the territory of forest tracts as a result of fires on the map.

An analysis of the created cartographic material showed that out of the 10 presented state forestry enterprises, 6 are within an acceptable risk level for the probability of the territory's destruction by forest fires. Three forests in the Kharkiv region are estimated to be at risk, requiring detailed justification. Ecological systems of the Izyum farm are characterized by a risk that is acceptable only in special circumstances. It should be noted that the 2008 forest fire with a total area of more than 1600 hectares significantly influenced the increased risk of lands of this forestry.

Key words: fire hazard, risk identification, mapping, ecogeosystems, pyrogenic transformation, forecasting.

Вступ. Останнім часом в Україні зберігається висока екологічна небезпека виникнення надзвичайних ситуацій викликаних пожежами в екогеосистемах, зокрема в лісових масивах. Виникають вони, звичайно, як через природні фактори, так і внаслідок необережного поводження людей з вогнем.

Природна пожежна небезпека лісових екогеосистем зумовлюється їх віковою та породною структурою. Найбільше пожеж виникає у хвойних насадженнях, частка яких, за даними Держлісагенства, становить 40 % (2758 тис. га). Особливо пошкоджуються від цієї небезпеки соснові молодняки – 29 % (понад 800 тис. га). Окрім того, висока пожежна небезпека спостерігається в лісах, уражених шкідниками й хворобами, що зумовлюється різкими кліматичними змінами останніх років, сприятливими для масового розмноження шкідників і поширенням хвороб, та ослаб-

лених результатами техногенного забруднення й інших негативних явищ [1]. Тому наразі актуальною проблемою є встановлення ймовірності виникнення пожеж та ризику їх поширення (ураження) у екогеосистемах.

Аналіз основних досягнень і літератури. Проблемами вивчення екологічних ризиків надзвичайних ситуацій в Україні займалися Я. Б. Олійник, А. Б. Качинський, Г. І. Рудько, В. С. Гошовський, А. М. Мельничук, Б. М. Данилишин, А. В. Степаненко, Л. Г. Руденко, О. Л. Дронова, Г. В. Лисиченко та інші [1 – 6].

Існуючі методи розв'язання задачі. З точки зору екологічної безпеки та раціонального природокористування, важливими є наслідки впливу лісових пожеж для екогеосистеми, які в даному випадку виражаються ризиком поширення (ураження) чи площею пройденою вогнем.

Згідно з визначенням М. М. Брушлинського, «пожежний ризик» – це кількісна характеристика можливості реалізації пожежної небезпеки (та її наслідків), що вимірюється, як правило, у відповідних одиницях. Стосовно лісових пожеж, оцінка інтегрального лісопожежного ризику включає визначення ймовірності виникнення пожежі, ймовірність його пізнього виявлення (не виявлення), ймовірність розповсюдження (масштабність) та ймовірність безуспішного гасіння (не гасіння) [7].

На думку Г. О. Доррера, найбільш значущим показником що характеризує природну пожежу, є площа, пройдена вогнем, до моменту ліквідації пожежі, тобто ризиком поширення (ураження) лісової пожежі. Він визначається лісопірологічними обставинами, що характеризують розповсюдження лісової пожежі: ландшафтно-геоморфологічні умови, погода (вітер, вологість, температура), палині матеріали та ін. [8].

При розрахунку ризику ураження з метою визначення пірогенної трансформації геосистем використано методику прогнозування на основі логічної моделі, за допомогою якої здійснюють алгоритм розрахунку екологічного ризику техноприродної геосистеми із запропонованою нами інтерпретацією [4]. Згідно з використаною методикою, візьмемо за об'єкт небезпеки освоєну частину території таксона площею S_0 (у нашому випадку – територія окремого лісгоспу) за загальної його площі S_t (територія лісових масивів

ХОУЛМГ). У межах таксону періодично виникає небезпека у вигляді виникнення пожежі в екогеосистемі (Н), що характеризує площу S_H . Геометрична ймовірність того, що небезпека виникне в освоєній частині таксону дорівнює S_0/S_t , а ймовірність пошкодження будь-якої точки цієї частини – S_H/S_0 . Тоді ймовірність одночасної реалізації в просторі небезпечної події (пожежі), що розглядається (формула 1):

$$P(S_t, S_0) = \frac{S_0 \cdot S_H}{S_t \cdot S_0} = S_H / S_t \quad (1)$$

Метою нашої роботи стало встановлення ймовірності виникнення пожеж та ризику ураження лісових екогеосистем у Харківському регіоні.

Методи дослідження. Поділяємо думку науковців [7, 8] щодо розуміння поняття «пожежний ризик», оскільки ризики виникнення, виявлення та гасіння лісових пожеж знаходяться в полі зору наукових співробітників лісгосподарських закладів та пожежно-рятувальних служб.

За статистичними даними ХОУЛМГ, нами були проведені розрахунки ймовірності виникнення пожеж в екогеосистемах лісових масивів (табл. 1 і рис. 1).

Отримана ймовірність визначає частку можливих втрат об'єкта в разі реалізації небезпеки, тобто виникнення пожежі. Науковець пропонує називати цю ймовірність ступенем ураженості території при дії певної

Таблиця 1 – Визначення ризику виникнення пожеж по роках

Рік	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Площа, пройдена вогнем, га	1822,7	215,58	155,5	34,59	86,92	25,84	30,49	79,24	5,37	241,27
Ризик виникнення пожежі	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$

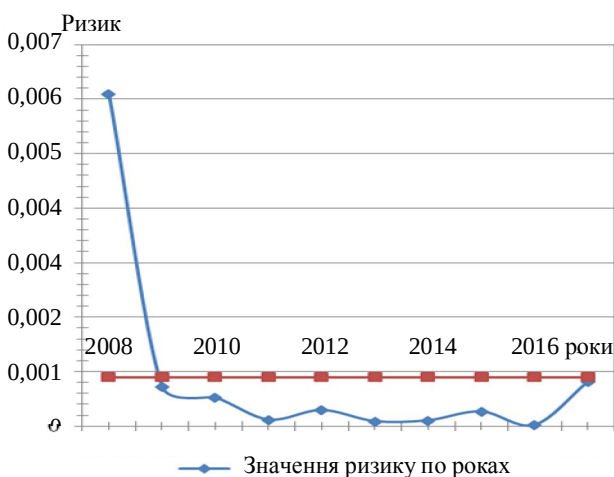


Рис. 1 – Ймовірність виникнення пожеж в лісових масивах ХОУЛМГ

небезпеки (Н) або просто ураженістю і позначити $V_m(H)$.

Тоді матеріальні втрати $D_m(H)$ у вигляді площі, пошкодженої в разі одиничного прояву небезпеки (у нашому випадку пожежі), можна визначити як:

$$D_m(H) = V_m(H) \cdot S_0 = \frac{S_H}{S_0 \cdot (S_t)^{-1}} \quad (2)$$

Зміст виражає небезпеку, що виникла у таксоні, яка зачіпає освоєну територію з ймовірністю S_0/S_t при цьому щоразу пошкоджує площу S_H . Звідси ризик пошкодження (порушення, виведення з ладу) одиниці площі в межах освоєної частини території S_0 в часі і просторі R_{sm} , небезпека Н, повний інтегральний ризик втрат R_m за цієї події розраховують відповідно за формулами:

$$R_{sm}(H) = P^*(H) V_m(H), \quad (3)$$

$$R_m(H) = P^*(H) D_m(H) = R_{sm} \cdot S_0 \quad (4)$$

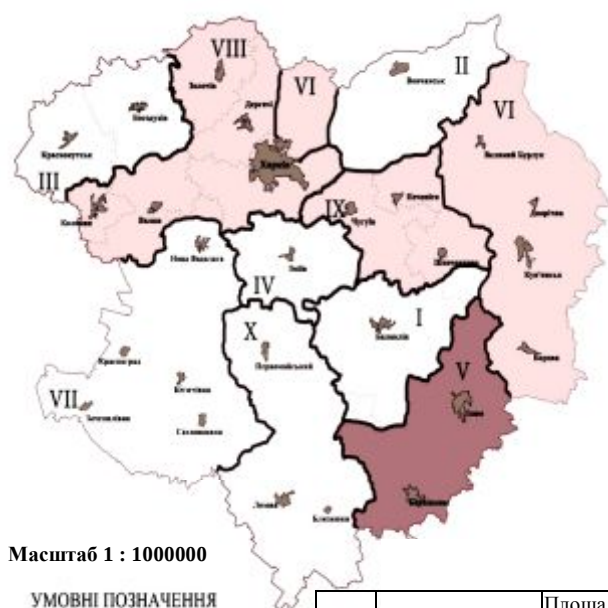
де $P^*(H)$ – повторюваність небезпеки H , що чисельно дорівнює її статичній імовірності [4].

Матеріальний ризик питомих втрат з одиниці площі як об'єкта, так і всього таксона за одиницю часу характеризується формулою (3). Пропонується цей ризик вважати питомим ризиком ураженості території (екогеосистеми) з уточненням у кожному випадку конкретних наслідків ураження.

Питомий ризик пошкодження є перспективним показником для картографування й порівняльної оцінки ризику від небезпек чинних природних і техноприродних процесів, які призводять до трансформації екогеосистем, особливо за відсутності вірогідної інформації про розміщення й вартість окремих екогеосистем (табл. 2). За даними проведених розрахунків нами було створено картографічний матеріал, що характеризує ризик ураження території внаслідок лісових пожеж (рис. 2).

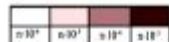
Таблиця 2 – Прогнозування ураження території внаслідок лісових пожеж в екогеосистемах

Індекс	Лісгосп	Площа, S_0 , тис. га,	Площа пожеж, S_H , га,	$V_m(H)$	$D_m(H)$	$R_m(H)$
I	Балаклійський	28,3	75,06	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$3,03 \cdot 10^{-6}$
II	Вовчанський	27,9	17,22	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \cdot 10^{-6}$
III	Гутянський	31,1	38,69	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-6}$
IV	Зміївський	32,3	26,05	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,72 \cdot 10^{-6}$
V	Ізюмський	53,0	1745,32	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$6,09 \cdot 10^{-2}$	$5,79 \cdot 10^{-4}$
VI	Куп'янський	37,4	377,05	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$7,83 \cdot 10^{-5}$
VII	Красноградський	14,6	222,23	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$5,05 \cdot 10^{-6}$
VIII	Жовтневий	48,4	106,49	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,61 \cdot 10^{-5}$
IX	Чугуєво-Бабчанський	22,6	78,38	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$
Разом, S_t	Разом	298,9	2686,49	–	–	–



Масштаб 1 : 1000000

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ



Ризик ураження площі лісових масивів від пожеж



Адміністративні центри

Кордони районів

Кордони області

Кордони лісгоспів

Індекс	Лісгоспи	Площа, тис. га
I	Балаклійський	28,3
II	Вовчанський	27,9
III	Гутянський	31,1
IV	Зміївський	26,2
V	Ізюмський	53,0
VI	Куп'янський	37,4
VII	Красноградський	14,6
VIII	Жовтневий	48,4
IX	Чугуєво-Бабчинський	22,6
X	Близнюківський	6,2
Разом		298,9

Рис. 2 – Питомий ризик ураженості території ХОУЛМГ від лісових пожеж в екогеосистемах

Харківської області (1 : 1000000), із попередньо визначеними кордонами лісгоспів Харківського обласного управління лісового та мисливського господарства [9].

Диференціація якісного фону відображає на карті ймовірність ураження території лісових масивів внаслідок пожеж по держлісгоспах ХОУЛМГ [10, 11].

Порівнюючи отриманий картографічний матеріал, що характеризує ризик ураженості території Харківського регіону внаслідок лісових пожеж та динаміку виникнення пожеж з картою рослинності та ландшафтну карту, можемо виявити певні тенденції.

Територія лісгоспів, де спостерігають найбільші за площею пожежі відносяться до долинних природних комплексів, що включають рівнини дрібногорбисті та рівнини плоскі і слабохвилясті.

Наголосимо, що на територіях лісгоспів, які у ландшафтному відношенні являють собою вирівняні та піднесені рівнини і віднесені до міжрічкових природних комплексів, площа лісів, пройдених вогнем пожеж, суттєво менша.

Окремої уваги заслуговує аналіз рослинності, яку недоречно розглядати відокремлено від ландшафтною карти [8].

Висновки.

Аналізуючи представлений картографічний матеріал, варто зауважити, що в Україні використову-

ються такі нормативні значення ризику: 10^{-3} – неприйнятний, 10^{-4} – прийнятний лише в особливих обставинах, 10^{-5} – потребує детального обґрунтування, 10^{-6} – прийнятний [1].

Із 10 представлених держлісгоспів території, 6 із них знаходяться в межах прийнятного ризику за ймовірністю ураження території від лісових пожеж. Лісові масиви «ДП Куп'янський лісгосп», «ДП Жовтневий лісгосп» і «ДП Чугуєво-Бабчанський лісгосп» віднесено до групи ризику, що потребує детального обґрунтування. І врешті, екогеосистеми «ДП Ізюмський лісгосп» характеризуються ризиком, прийнятним лише в особливих обставинах.

Необхідно зазначити, що суттєво вплинула на підвищений ризик земель даного лісгоспу лісова пожежа 2008 року (загальна площа лісових пожеж на території лісгоспу склала понад 1600 га).

Список літератури

1. Данилишин Б. М. *Природно-техногенна (екологічна) безпека* / Б. М. Данилишин, А. В. Степаненко, О. М. Ральчук. – К.: Наукова думка, 2008. – 389 с.
2. Олійник Я. Б. Районування території України за рівнем природно-техногенної безпеки / Я. Б. Олійник, О. Ю. Кононенко, А. М. Мельничук // *Часопис соціально-економічної географії*. – 2009. – № 6 (1). – С. 76 – 84.
3. Руденко Л. Г. Концепция создания Атласа природных, техногенных, социальных опасностей и рисков возникновения чрезвычайных ситуаций на территории Украины / Л. Г. Руденко, Е. Л. Дронова, Д. А. Ляшенко. – К.: Институт географии НАН Украины, 2010. – 48 с.
4. Рудко Г. І. Екологічна безпека техноприродних геосистем адміністративних областей (на прикладі Львівської області) / Г. І. Рудко, В. С. Гошовський. – К.: Академпрес, 2009. – 192 с.
5. Андреев Ю. А. Результаты оценки лесопожарных рисков как основа планирования противопожарных мероприятий / Ю. А. Андреев, А. Ю. Андреев, С. П. Амелчугов // *Труды Санкт-Петербургского научно-исследовательского института лесного хозяйства*. – 2014. – № 4. – С. 59 – 70.
6. Пономарчук А. И. Оценка дискриминирующего влияния пространственных факторов на риски возникновения лесных пожаров / А. И. Пономарчук, С. В. Пьянков // *Географический вестник*. – 2016. – № 4(39). – С. 118 – 128.
7. Брушлинский Н. Н. О понятии лесопожарного риска и связанных с ним понятиях / Н. Н. Брушлинский // *Пожарная безопасность*. – 1999. – № 3. – С. 83 – 84.
8. Доррер Г. А. Характеристики данных о природных пожарах, полученных из разных источников / Г. А. Доррер // *Труды X Междунар. ФАМЭБ'2011 конф. по финансово-актуарной математике и эвентологии безопасности*, 24 апреля 2011. – Красноярск: НИИППБ, СФУ, КГТЭИ, 2011. – С. 131 – 133.
9. Макаровський С. Л. Екологічний атлас Харківської області / С. Л. Макаровський, О. В. Соловйов, О. В. Клімов. – Х.: МОНОАП-Майдан, 2001. – 80 с.
10. Буц Ю. В. Пожежна небезпека лісових масивів у Харківському регіоні та моделювання ризику їх ураження / Ю. В. Буц // *Економічна та соціальна географія: науковий збірник*. – 2013. – Вип. 2 (67). – С. 150 – 160.
11. Буц Ю. В. Ранжирование административных районов Харьковского региона по уровню экологического риска / Ю. В. Буц, Е. В. Крайнюк // *Scientific Journal «ScienceRise»*. – 2015. – № 1/1 (6). – С. 14 – 18.

References

1. Danylyshyn B. M., Stepanenko A. V., Ralchuk O. M. *Pryrodno-tekhnohenna (ekolohichna) bezpeka* [Natural-technogenic (ecological) bezpeka]. Kiev, Naukova dumka Publ., 2008, 389 p.
2. Oliynyk Ya. B., Kononenko O. Iu., Melnychuk A. M. *Raionuvannia terytorii Ukrainy za rivnem pryrodno-tekhnohennoi bezpeky* [The zoning of the territory of Ukraine on the level of natural and technological safety]. *Chasopys sotsialno-ekonomichnoi heohrafiï*, 2009, No 6 (1), pp. 76 – 84.
3. Rudenko L. H., Dronova E. L., Liashenko D. A. *Kontseptsyia sozdanyia Atlasa pryrodnykh, tekhnohennykh, sotsyalnykh opasnostei y ryskov voznyknovenyia chrezvyichainykh sytuatsyi na terrytorii Ukrainy* [The concept of creation of the Atlas of natural, man-made, social dangers and risks of emergencies in the territory of Ukraine]. Kiev, Institute of Geography, National Academy of Sciences of Ukraine Publ., 2010, 48 p.
4. Rudko H. I., Hoshovskiy V. S. *Ekolohichna bezpeka tekhnopryrodnykh heosystem administratyvnykh oblastei (na prykladi Lvivskoi oblasti)* [Environmental safety of techno-natural geosystems of administrative regions (for example, Lviv oblast)]. Kiev, Akadempres Publ., 2009. 192 p.
5. Andreev Yu. A., Andreev A. Yu., Amelchugov S. P. *Rezultaty otsenki lesopozharnykh riskov kak osnova planirovaniya protivopozharnykh meropriyatiy* [The results of the assessment of fire risks as a basis for planning fire prevention measures]. *Trudyi Sankt-Peterburgskogo nauchno-issledovatel'skogo instituta lesnogo hozyaystva*, 2014, No 4, pp. 59 – 70.
6. Ponomarchuk A. I., Pyankov S. V. *Otsenka diskriminiruyushchego vliyaniya prostranstvennykh faktorov na riski vozniknoveniya lesnykh pozharov* [Assessment of the discriminating effect of spatial factors on the risks of forest fires]. *Geograficheskii vestnik*, 2016, No 4(39), pp. 118 – 128.
7. Brushlinskiy N. N. O ponyatii lesopozharnogo riska i svyazannykh s nim ponyatiyakh [About the notion of forest fire risk and related concepts]. *Pozharnaya bezopasnost*, 1999, No 3, pp. 83 – 84.
8. Dorrer G. A. *Harakteristiki dannykh o prirodnykh pozharakh, poluchennykh iz raznykh istochnikov* [Characteristics of data on natural fires from different sources]. *Trudyi X Mezhdunar. FAMEB'2011 konf. po finansovo-aktuar'noy matematike i eventologii bezopasnosti* [Proceedings X of the international conference on financially-actuarial mathematics and eventology safety], Krasnoyarsk, Russia, 24.04.2011. Krasnoyarsk, NIIPPB, SFU, KHTEEI Publ., 2011, pp. 131 – 133.
9. Makarovskiy Ye. L., Soloviov O. V., Klimov O. V. *Ekolohichniy atlas Kharkivskoi oblasti* [Ecological atlas of Kharkiv region]. Kharkiv, MONOAP-Maidan Publ., 2001, 80 p.
10. Buts Yu. V. *Pozhezhna nebezpeka lisovykh masyviv u Kharkivskomu rehioni ta modeliuvannya ryzyku yikh urazhennia* [Fire hazard of forest areas in the Kharkiv region and simulation of the risk of their damage] *Ekonomichna ta sotsialna heohrafiia: naukovyi zbirnyk*, 2013, Vol. 2(67), pp. 150 – 160.
11. Buts Yu. V., Kraynyuk E. V. *Ranzhirovanie administrativnykh rayonov Harkovskogo regiona po urovnyu ekologicheskogo riska* [Ranking of administrative districts of the Kharkov region in terms of environmental risk]. *Scientific Journal «ScienceRise»*, 2015, No 1/1 (6), pp. 14 – 18.

Надійшла (received) 04.12.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Моделювання ризику ураження пожежами лісових екогеосистем у харківському регіоні / Ю. В. Буц // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 49 (1270). – С. 15 – 19. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821.

Моделирование риска поражения пожарами лесных экогеосистем в харьковском регионе / Ю. В. Буц // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 49 (1270). – С. 15 – 19. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821.

A design of risk of defeat the fires of forest ecogeosystems is in the Kharkov region / Y. V. Buts // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, chemistry technology and ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2017. – No 49 (1270). – P. 15 – 19. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Буц Юрій Васильович – кандидат географічних наук, доцент, завідувач кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності Харківського національного економічного університету імені Семена Кузнеця; м. Харків, Україна; тел.: (050) 6830899, e-mail: butsyura@ukr.net

Буц Юрий Васильевич – кандидат географических наук, доцент, заведующий кафедрой природоохранных технологий, экологии и безопасности жизнедеятельности Харьковского национального экономического университета имени Семена Кузнеця; г. Харьков, Украина; тел.: (050) 6830899, e-mail: butsyura@ukr.net

Buts Yuri Vasilievich – Candidate of Geographic Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Nature Protection Technologies, to Ecology and Safety of Vital Functions of the Kharkov National Economic University name by Semena Kuznetsa; tel.: (050) 6830899, e-mail: butsyura@ukr.net

УДК 621.35

*М. В. ВЕДЬ, М. Д. САХНЕНКО, Г. В. КАРАКУРКЧІ, А. С. ГОРОХІВСЬКИЙ, О. В. ГАЛАК***ВИКОРИСТАННЯ ЗМІШАНИХ ОКСИДІВ КОБАЛЬТУ І АЛЮМІНІЮ
ДЛЯ ВНУТРІШНЬО ЦИЛІНДРОВОГО КАТАЛІЗУ**

Розглянуто принципи формування конверсійних оксидних покриттів на висококремністому сплаві алюмінію у діфосфатних електролітах методом плазово-електролітичного оксидування. Показано, що варіювання концентрації компонентів електроліту та параметрів електролізу (часу обробки і густини струму) сприяє формуванню оксидних покриттів різного складу і морфології, що включають матрицю оксиду основного металу та нестехіометричні оксиди кобальту. Сформовані змішані оксиди характеризуються мікроглобулярною структурою та значною кількістю каталітичних центрів, що забезпечує високу каталітичну активність в реакціях знешкодження токсикантів. Тому вбачається доцільним застосування таких покриттів у робочих процесах двигунів внутрішнього згорання для підвищення ефективності перетворення палива та зменшення токсичних газових викидів.

Ключові слова: сплав АК12М2МгН, плазово-електролітичне оксидування, металоксидна система, оксиди кобальту, змішані оксиди, каталітична активність, внутрішньоциліндровий каталіз.

Рассмотрены принципы формирования конверсионных оксидных покрытий на высокремнистом сплаве алюминия в дифосфатных электролитах методом плазменно-электролитического оксидирования. Показано, что варьирование концентрации компонентов электролита и параметров электролиза (времени обработки и плотности тока) способствует формированию оксидных покрытий различного состава и морфологии, включающих матрицу оксида основного металла и нестехиометрические оксиды кобальта. Сформированные смешанные оксиды характеризуются микроглобулярной структурой и большим количеством каталитических центров, которые обеспечивают высокую каталитическую активность в реакциях обезвреживания токсикантов. Поэтому представляется целесообразным применение таких покрытий в рабочих процессах двигателей внутреннего сгорания для повышения эффективности преобразования топлива и уменьшения токсичных газовых выбросов.

Ключевые слова: сплав АК12М2МгН, плазменно-электролитическое оксидирование, металлоксидная система, оксиды кобальта, смешанные оксиды, каталитическая активность, внутрицилиндровый катализ.

The principles of the formation of conversion oxide coatings on the high-silica aluminum alloy in diphosphate electrolytes by the method of plasma-electrolytic oxidation are considered. It is shown that the variation in the concentration of the electrolyte components and the electrolysis parameters (processing time and current density) contributes to the formation of oxide coatings of various composition and morphology, including a matrix of base metal oxide and nonstoichiometric cobalt oxides. It was found that it is expedient to carry out oxidation in the regime of incident power. This promotes homogenization of the alloy surface and allows obtaining coatings enriched with the doping component (up to 30 at. %). The impurity content in the formed oxide layer in this case is minimal and is not more than 6.5 at. %. The formed mixed oxides are characterized by a microglobular structure and a large number of catalytic centers, which provide a high catalytic activity in the toxicants disposal. Therefore, it seems expedient to use such coatings in the work processes of internal combustion engines to improve fuel conversion efficiency and reduce toxic gas emissions.

Key words: alloy АК12М2МгН, plasma-electrolytic oxidation, metal oxide system, cobalt oxides, mixed oxides, catalytic activity, intracylinder catalysis.

Вступ. Широке використання алюмінію та його сплавів у різних галузях промисловості (авіа- та машинобудування, медицина, хімічна промисловість), а також в інноваційних технологіях висуває ряд вимог до їх корозійної стійкості, механічної міцності, трибологічних характеристик та каталітичної активності. Екологічні та технічні проблеми, що виникають при роботі двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ), пов'язані з неповним згоранням палива і, відповідно, немінучим утворенням токсичних компонентів, таких як CO , NO_x і сажа [1]. Одним із можливих шляхів підвищення ефективності роботи ДВЗ може бути використання каталізу безпосередньо в камері згорання [2, 3]. Оскільки каталітичні процеси характеризуються зменшенням енергії активації проміжних стадій, процес горіння і повне згорання палива відбуваються при більш низьких температурах (650 – 1200 К). Це приводить до

зниження максимального тиску в камері згорання і, отже, мінімізації викидів шкідливих речовин з відпрацьованими газами при форсованих режимах роботи двигуна. Наявні в даний час каталізатори горіння вуглеводного палива поділяються на дві групи: каталізатори на основі благородних металів (найчастіше Pd і Pt) і оксидів перехідних металів (Mn, Co, Fe і т.і.), особливо зі складним складом (шпінелі, перовскіти, гексаалюмінати) [2]. При високих температурах значні переваги демонструє сімейство каталізаторів на основі оксидів кобальту, які володіють високою термічною стабільністю і спорідненістю до кисню [3]. Утворення стехіометричних оксидів кобальту забезпечує не тільки термічну стабільність каталізаторів, а й приводить до значного підвищення реакційної здатності каталізатора. З точки зору раціонального проектування та ефективної технології представляється до-

цільним нанесення каталітичних шарів безпосередньо на робочі поверхні поршнів ДВЗ, виготовлених з ливарних складно легованих силумінів АК12М2МгН з оптимальним поєднанням фізико-механічних та експлуатаційних властивостей [4, 5].

Найбільш перспективним методом формування тонких шарів на пасивних металевих поверхнях, зокрема, силумінах, є плазмово-електролітичне оксидування (ПЕО).

Цей спосіб забезпечує включення каталітично активних компонентів в матрицю оксиду алюмінію за рахунок реалізації електрохімічних і термохімічних реакцій в високоенергетичних режимах [6, 7].

Проте, слід брати до уваги, що ПЕО силумінів є складним процесом, тому що ці матеріали містять велику кількість легуючих компонентів та інтерметалідів з різними хімічними властивостями їх оксидів. На підставі викладеного вище, основним завданням, яке визначило мету даного дослідження, є обґрунтування складу електроліту і режимів ПЕО для формування змішаного оксидного шару з високим вмістом кобальту на поверхні сплаву АК12М2МгН. Значний інтерес представляють дослідження, спрямовані на вдосконалення технології отримання оксидних покриттів. Проте, переважна більшість традиційних методів не може забезпечити достатньо високу адгезію, зносостійкість і стійкість до корозії в поєднанні з певним набором властивостей, необхідних для цільового застосування функціональних матеріалів.

Метод плазмового електролітичного оксидування, який також називають мікродуговим або анодно-іскровим окисненням, дозволяє забезпечити високу адгезію оксидних покриттів до підкладки, діелектричні, захисні, каталітичні, антифрикційні, та інші властивості [8 – 10]. Відмінною особливістю методу ПЕО є можливість формування конверсійних шарів, які включають як оксиди основного металу, так і компоненти електроліту або продукти їх електрохімічних і термохімічних перетворень.

Хімічний склад покриттів, утворених ПЕО, визначається характером металу, що окислюється, параметрами процесу і природою компонентів електроліту, так що управління складом анодних шарів може значно поліпшити їх фізичні та хімічні властивості [8, 11], а також значно розширити функціональне використання вентильних металів та їх сплавів.

Метою роботи є дослідження впливу складу і морфології змішаних оксидів алюмінію та кобальту на показники роботи двигуна внутрішнього згорання.

Методика експерименту.

Дослідження проводили на зразках АК12М2МгН

складу, мас. %: Si – 11,5 – 13,0; Cu – 1,5 – 3,0; Ni – 0,8 – 1,3; Mg – 0,8 – 1,3; Mn – 0,3 – 0,6; Fe < 0,8; Zn < 0,5; Ti < 0,2; Pb < 0,1; Sn < 0,02; Cr < 0,2. Робоча поверхня зразків становила 0,5 см². Підготовка поверхні включала послідовні процедури механічної зачистки, травлення в лужному розчині, ретельного промивання дистильованою водою і сушки.

Покриття формували в електролітах на основі дифосфата калію концентрацією 0,4 моль/дм³ з добавками CoSO₄. Розчини попередньої обробки і дифосфатні електроліти оксидування готували з сертифікованих реагентів марки «х.ч.» і «ч.д.а.» на дистильованій воді.

ПЕО проводили з використанням стабілізованого джерела живлення В5-50, який підтримує напругу до 300 В. ПЕО проводили в електролізері в умовах примусового охолодження електроліту до температури 25 – 30 °С і перемішування. Густина струму оксидування варіювали в межах 2 – 10 А·дм⁻².

Хімічний склад покриттів визначали за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії з використанням енергодисперсійного спектрометра INCA Energy 350. Збудження рентгенівського випромінювання здійснювали обробкою зразків пучком електронів з енергією 15 кеВ. Крім того, проводили рентгенофлуоресцентний аналіз з використанням портативного спектрометра «СПРУТ» з відносним стандартним відхиленням 10⁻³ – 10⁻², похибка визначення вмісту компонентів становила ± 1 мас. %. Поверхню покриттів досліджували сканівним електронним мікроскопом (СЕМ) ZEISS EVO 40 XVP. Зображення отримували за допомогою реєстрації вторинних електронів (BSE) шляхом сканування електронним пучком, що дозволяло досліджувати топографію з високою роздільною здатністю і контрастністю.

Шорсткість поверхні покриттів вивчали за допомогою атомно-силового мікроскопа NT-206. Сканування проводили контактним методом з використанням зонда CSC-37 (матриця сканування 1024 × 1024, кантилівер В).

Каталітичні властивості отриманих оксидних систем тестували на одноциліндровому дизелі 1Ч12/14 у порівнянні з поршнем серійної конструкції за навантажувальними характеристиками при частоті обертання колінчастого валу $n = 1200 - 1400 \text{ хв}^{-1}$. Лабораторна установка включала обладнання для ініціювання робочих процесів двигуна, вимірювання концентрації токсичних речовин викидних газів [12].

Результати та їх обговорення. Результати експериментальних досліджень показали, що ПЕО сплаву АК12М2МгН в дифосфатних електролітах, що

містять кобальт (II), є класичним [13]. Встановлено, що ПЕО необхідно проводити в режимі падаючої потужності. Початкова густина струму i_0 має бути вищою для формування бар'єрного оксиду алюмінію на поверхні підкладки АК12М2МгН, яке супроводжується окисленням легуючих компонентів, зокрема, кремнію, з утворенням розчинних сполук, що сприяє гомогенізації поверхні. Після того як процес переходить в режим стабільного іскріння, густину струму зменшують для забезпечення утворення змішаного оксидного шару.

Густина струму для першої стадії ПЕО в кобальт-дифосфатному розчині не повинна перевищувати $5,0 - 10,0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ (рис. 1), в той час як другий етап окиснення доцільно проводити при густині струму $2,0 - 4,0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$.

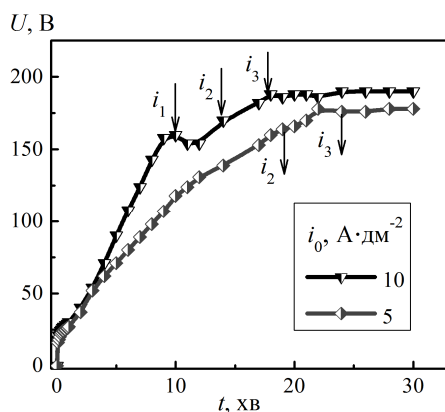


Рис. 1 – Хронограма напруги ПЕО

Характеристична напруга процесу ПЕО також залежить від складу електроліту: напруга іскріння U_i становить 115 – 120 В, а кінцева напруга формування U_f 140 – 160 В. Слід зазначити, що напруга ПЕО зростає з розведенням електроліту і збільшенням густини струму. Вміст кобальту в змішаних оксидах також зростає з підвищенням густини струму, а рівномірність його розподілу на поверхні підвищується [14].

Склад багатокомпонентних оксидів залежить від співвідношення концентрацій компонентів електроліту і густини струму окиснення. Таким чином, оксидна система закономірно збагачується тим чи іншим компонентом по мірі зростання його вмісту в розчині, але стабільність електроліту та термін служби при цьому скорочуються. У той же час, підвищення концентрації дифосфата в електроліті небажано, оскільки це призводить до зниження ефективності процесу плазово-електролітичної обробки. Морфологія поверхні та склад ПЕО покривів, легованих оксидами кобальту, залежать від концентрації електроліту і режиму ПЕО – густини струму, напруги і часу форму-

вання [15]. Включення кобальту в оксидні системи сприяє формуванню окремих сферичних острівців характерного синьо-фіолетового кольору. Під час обробки кількість острівкових структур значно зростає, деякі з них поєднуються, агрегуються і утворюють оксидно-керамічні мозаїчні структури (рис. 2).

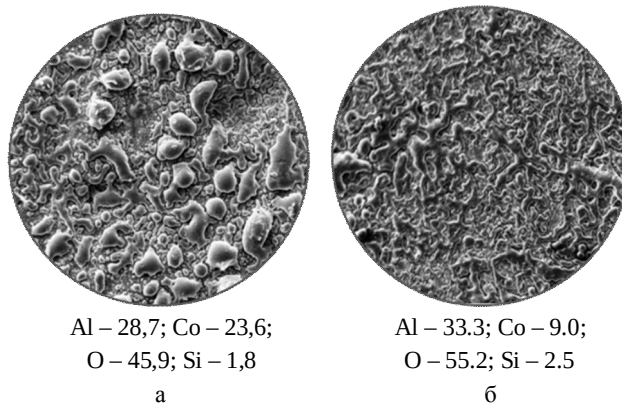


Рис. 2 – Морфологія та склад ПЕО-покривів (ат. %), $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$, синтезованих в електроліті $0,4 \text{ М } \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при додаванні CoSO_4 , моль/л: а – 0,05; б – 0,1.

Чим вищий вміст кобальту (рис. 2 а), тим більш розвинутою, але в той же час менш рівномірною стає поверхня покриву, значна кількість сферіодів утворюється у покриттях із вмістом Co до 30 ат. %.

На підставі аналізу хімічного складу покривів $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$, синтезованих протягом 15 – 60 хв., можна зробити висновок, що в середньому по поверхні вміст домішок, зокрема кремнію, не перевищує 6,5 ат. % (рис. 3), що є дуже важливим для забезпечення високих каталітичних властивостей одержаного матеріалу. Аналіз складу оксидних систем вказує на нестехіометричне співвідношення кобальту і кисню, що є сприятливим для реалізації каталітичних процесів за участю кисню.

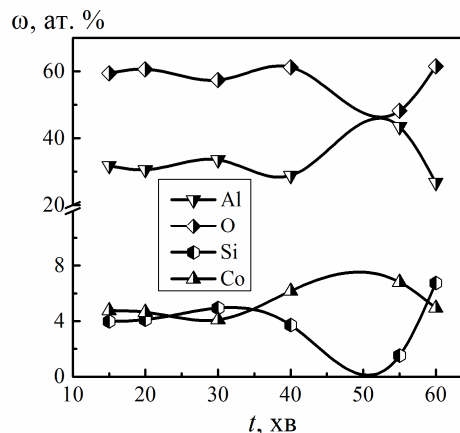


Рис. 3 – Залежність складу покривів $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ від часу плазово-електролітичного окиснення

За результатами аналізу АСМ зразків встановлено, що поверхня системи $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ з вмістом кобальту 8 – 12 ат. % (рис. 4) є мікроглобулярною та характеризується високою шорсткістю. Змішані оксидні покриття складаються з конгломератів сфероїдів із середнім розміром 1 – 2 мкм, які об'єднуються і формують ділянки гладкої поверхні зі сферичними агломератами 6 – 8 мкм (рис. 4а та рис. 4б).

Шорсткість поверхні може бути охарактеризована поперечним перерізом конгломерату між маркерами 1 – 2 (рис. 4в).

Крім того, топографія поверхні оксидів характеризується досить значною різницею між виступами і упадинами від 0,3 мкм до 1,2 мкм, наявністю сфероїдів і торообразних структур, що чергуються (рис. 4в).

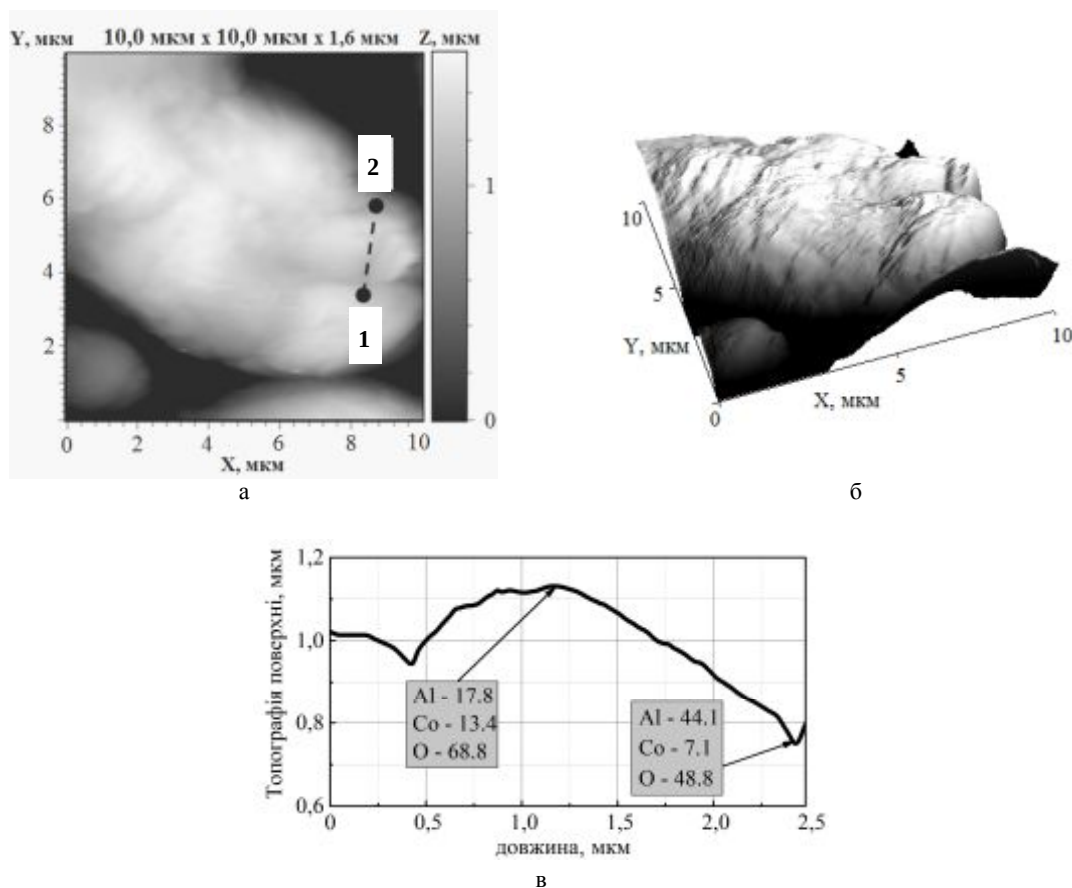


Рис. 4 – 2D-, 3D-карти поверхні та поперечний переріз поверхні $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$. Область сканування 10 мкм.

Тестування оксидних покриттів в модельній реакції конверсії оксиду вуглецю (II) до CO_2 показало, що їх активність (температура запалювання і температура повної конверсії) близька до показників платинового каталізатора [16]. Пілотні випробування змішаних оксидів, нанесених безпосередньо на поверхню поршня ДВЗ, показали зниження витрати палива на 4 – 6 % і зниження викидів оксидів азоту на 14 – 15 % при форсованих режимах роботи дизельних двигунів.

Це відбувається через зниження температури займання повітряно-паливної суміші на поверхні каталізатора $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ – нестехіометричних оксидів з розвинутою поверхнею.

Висновки

На алюмінієвому сплаві шляхом двоступеневого плазмово-електролітичного оксидування в діфос-

фатному електроліті з добавками сульфату кобальту (II) одержані змішані оксиди $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ з вмістом кобальту 8 – 30 ат. %. Встановлено, що поверхнева концентрація Si в змішаних покриттях в два-три рази нижче, ніж в оброблюваному сплаві. Співвідношення кобальту і кисню в покриттях є нестехіометричним, вмісту кобальту в змішаних оксидах зростає при збільшенні концентрації іонів кобальту в електроліті. При підвищенні концентрації кобальту морфологія поверхні $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ змінюється від рівномірно шорсткої до мікроглобулярної з досить великими сфероїдами. Одержані оксидні системи мають розвинену поверхню із великою кількістю каталітичних центрів, що складається зі сфероїдів та тороїдальних структур, що чергуються між собою. Застосування покриттів $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ в камерах згоряння сприяє економії палива і покращує екологічні характеристики

ДВЗ, внаслідок чого може бути рекомендовано для використання в системах нейтралізації газових викидів і для внутрішньоциліндрового каталізу ДВЗ.

Список літератури

1. Парсаданов И. В. Повышение качества и конкурентоспособности дизелей на основе комплексного топливно-экологического критерия: монография / И. В. Парсаданов. – Х.: НТУ «ХПИ», 2003. – 244 с.
2. Ведь М. В. Организация рабочего процесса в камере сгорания ДВС в присутствии каталитических материалов / М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, Е. В. Богоявленская // Двигатели внутреннего сгорания. – 2013. – № 2. – С. 109 – 111.
3. Ведь М. В. Формирование каталитически активных покрытий на рабочих поверхностях камер сгорания ДВС / [М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, Д. С. Андросчук, Т. С. Ярошок] // Двигатели внутреннего сгорания. – 2014. – № 2. – С. 73 – 76.
4. Парсаданов И. В. Дослідження дизеля з каталітичним покриттям поверхні камери згоряння / [И. В. Парсаданов, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь та ін.] // Двигатели внутреннего сгорания. – 2015. – № 2. – С. 69 – 72.
5. Каракуркчі Г. В. Підходи щодо підвищення паливної економічності двигунів внутрішнього згоряння бронетанкового озброєння та автомобільної техніки / [Г. В. Каракуркчі, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь та ін.] // Системи озброєння і військова техніка. – 2016. – № 2. – С. 26 – 31.
6. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2 т. / под общ. ред. И. В. Суминова. – М.: Техносфера, 2011. – Т. 2. – 512 с.
7. Сахненко Н. Д. Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана: монография / Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, М. В. Майба. – Х.: НТУ «ХПИ», 2015. – 176 с.
8. Ведь М. В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко. – Х.: Новое слово, 2010. – 272 с.
9. Ved' M. V., Sakhnenko N. D. The Manganese and Cobalt oxides formation on Aluminum alloys. *Korroziya: materialy, zaschita*, 2007, No. 10, pp. 36 – 40.
10. Bykanova V. V., Sakhnenko N. D., Ved' M. V. Synthesis and photocatalytic activity of coatings based on the $Ti_xZr_yO_z$ system. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, Vol. 51, No. 3, pp. 276 – 282. doi: 10.3103/S1068375515030047.
11. 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, No. 1, pp. 79 – 86. doi: 10.1007/s11003-008-9046-6.
12. Парсаданов И. В. Підвищення екологічності дизелів шляхом внутрішньоциліндрової нейтралізації токсичних речовин відпрацьованих газів / [И. В. Парсаданов, М. Д. Сахненко, В. О. Хижняк, Г. В. Каракуркчі] // Двигатели внутреннего сгорания. – 2016. – № 2. – С. 63 – 67. doi: 10.20998/0419-8719.2016.2.12.
13. Ved' M. V., A. V. Karakurkchi, N. D. Sakhnenko, A. S. Gorohivskiy Synthesis of catalytic cobalt-containing coatings on alloy AL25 surface by plasma electrolytic oxidation. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2017, Vol. 8, No. 1, pp. 73 – 79. doi: 10.15407/hftp08.01.073.
14. Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Karakurkchi A. V. Nanoscale oxide PEO-coatings forming from diphosphate electrolytes. Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications (Selected Proceedings of the 4-th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2016), August 24-27, 2016, Lviv, Ukraine), 2016, Vol. 195, pp. 507 – 531. doi: 10.1007/978-3-319-56422-7_38.
15. Yar-Mukhamedova G. Sh., Ved' M. V., Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D. Mixed alumina and cobalt containing plasma electrolytic oxide coatings. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2017, Vol. 213, p. 012020. doi: 10.1088/1757-899X/213/1/012020.
16. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Myrna T. Yu. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. *Functional materials*, 2017, Vol. 24, No. 2, pp. 303 – 310. doi: 10.15407/fm24.02.303.

References (transliterated)

1. Parsadanov I. V. *Povysheniye kachestva i konkurentosposobnosti dizeley na osnove kompleksnogo toplivno-ekologicheskogo kriteriya: monografiya* [Improving the quality and competitiveness of diesel engines on the basis of a comprehensive fuel and ecological criterion: monography]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2003. 244 p.
2. Ved' M. V., Sakhnenko M. D., Bohoyavlens'ka O. V. *Organizatsiya rabocheho protsessa v kamere sgoraniya DVS v prisutstvii kataliticheskikh materialov* [Organization of the working process in the combustion chamber of internal combustion engines in the presence of catalytic materials]. *Dvigateli vnutrennego sgoraniya* [Internal combustion engines], 2013, No. 2, pp. 109 – 111.
3. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Androshchuk D. S., Jaroshok T. P. *Formirovaniye kataliticheskikh aktivnykh pokrytiy na rabochnykh poverkhnostyakh kamer sgoraniya DVS* [Catalytic coatings formation on working surfaces of combustion chambers ICE]. *Dvigateli vnutrennego sgoraniya* [Internal combustion engines], 2014, No. 2, pp. 73 – 76.
4. Parsadanov I. V., Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Karyahin I. M., Khyzhnyak V. O., Androshchuk D. S. *Doslidzhennya dyzelya z katalitychnym pokryttyam poverkhni kamery zhoryannya* [Studies of diesel engine with a catalytic coating on the combustion chamber surface]. *Dvigateli vnutrennego sgoraniya* [Internal combustion engines], 2015, no 2, pp. 69 – 72.
5. Karakurkchi H. V., Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Horokhivskyy A. S., Shchokin V. M. *Pidkhody shchodo pidvyshchennya palyvnoyi ekonomichnosti dvyhunyv vnutrishn'oho z-horyannya bronetankovoho ozbroynennya ta avtomobil'noyi tekhniki* [Approaches to improve the fuel efficiency of internal combustion engines of armored and automotive machines]. *Systemy ozbroynennya i viyskova tekhnika* [Weapons systems and military equipment], 2016, No. 2, pp. 26 – 31.
6. *Plazmenno-elektroliticheskoe modifitsirovaniye poverkhnosti metallov i splavov: v 2 t.* I. V. Suminov (ed.) [Plasma-electrolytic modification of metals and alloys surface: in 2 vol.]. Moscow, Tehnosfera Publ., 2011. T. 2. 512 p.
7. Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Mayba M. V. *Konversionnye i kompozitsionnye pokrytiya na splavakh titana: monografiya* [Conversion and composite coatings on titanium alloys: monography]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2015. 176 p.
8. Ved' M. V., Sakhnenko M. D. *Katalitychni ta zachysni pokryttya splavamy i skladnymy oksydami: elektrokhimichnyy syntez, prohnouzuvannya vlastyvostey: monohrafiya* [Catalytic and protective coatings by alloys and composite oxides: electrochemical synthesis, properties prediction: monography]. Kharkiv, Novoe slovo Publ., 2010, 272 p.
9. Ved' M. V., Sakhnenko N. D. The Manganese and Cobalt oxides formation on Aluminum alloys. *Korroziya: materialy, zaschita*. 2007, no. 10. pp. 36 – 40.
10. Bykanova V. V., Sakhnenko N. D., Ved' M. V. Synthesis and photocatalytic activity of coatings based on the $Ti_xZr_yO_z$ system.

- Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, Vol. 51, No. 3, pp. 276 – 282. DOI: 10.3103/S1068375515030047.
11. 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, No. 1, pp. 79 – 86. DOI: 10.1007/s11003-008-9046-6.
 12. Parsadanov I. V., Sakhnenko M. D., Khyzhniak V. O., Karakurkchi H. V. Pidvyshchennya ekolohichnosti dyzeliv shlyakhom vnutrishn'otsylindrovoyi neytralizatsiyi toksychnykh rehovyn vidprats'ovanykh haziv [Improving the environmental performance of engines by intra-cylinder neutralization of toxic exhaust gases]. *Dvigateli vnutrennego sgoraniya* [Internal combustion engines], 2016, No. 2, pp. 63 – 67. doi: 10.20998/0419-8719.2016.2.12.
 13. Ved' M. V., A. V. Karakurkchi, N. D. Sakhnenko, A. S. Gorohivskiy Synthesis of catalytic cobalt-containing coatings on alloy AL25 surface by plasma electrolytic oxidation. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2017, Vol. 8, No. 1, pp. 73 – 79. doi: 10.15407/hftp08.01.073.
 14. Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Karakurkchi A. V. Nanoscale oxide PEO-coatings forming from diphosphate electrolytes. Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications (Selected Proceedings of the 4-th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2016), August 24-27, 2016, Lviv, Ukraine), 2016, Vol. 195, pp. 507 – 531. doi: 10.1007/978-3-319-56422-7_38.
 15. Yar-Mukhamedova G. Sh., Ved' M. V., Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D. Mixed alumina and cobalt containing plasma electrolytic oxide coatings. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2017, Vol. 213, p. 012020. doi: 10.1088/1757-899X/213/1/012020.
 16. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Myrna T. Yu. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. *Functional materials*, 2017, Vol. 24, No. 2, pp. 303 – 310. doi: 10.15407/fm24.02.303.

Надійшла (received) 07.02.18

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Використання змішаних оксидів кобальту і алюмінію для внутрішньоциліндрового каталізу / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Г. В. Каракуркчі, А. С. Горохівський, О. В. Галак // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 20 – 26. – Бібліогр.: 16 назв. – ISSN 2079-0821.

Использование смешанных оксидов кобальта и алюминия для внутрицилиндрового катализа / М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, А. В. Каракуркчи, А. С. Гороховский, А. В. Галак // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 20 – 26. – Бібліогр.: 16 назв. – ISSN 2079-0821.

The use of mixed oxides of cobalt and aluminum for intracylindrical catalysis / M. V. Ved, M. D. Sakhnenko, A. V. Karakurkchi, A. S. Gorohivskiy, A. V. Galak // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No. 49 (1270). – P. 20 – 26. – Bibliogr.: 16 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Ведь Марина Віталіївна – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Харків; 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, Харьков; тел.: (050) 161–80–36, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

Ved' Maryna – Doctor of Science, Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry, Kharkov; 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, Харків; 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, Харьков; тел.: (050) 289–89–97, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Sakhnenko Nikolay – Doctor of Science, Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Head of the Department of Physical Chemistry, Kharkov; tel.: (050) 289–89–97, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Каракуркчі Ганна Володимирівна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», начальник науково-дослідної лабораторії, Харків; тел.: (063) 417–35–44, e-mail: anyutikukr@gmail.com.

Каракуркчи Анна Владимировна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», начальник научно-исследовательской лаборатории, Харьков; тел.: (063) 417–35–44, e-mail: anyutikukr@gmail.com.

Karakurkchi Ann – Candidate of technical science (Ph.D.), National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Head of the Research Laboratory, Kharkiv; tel.: (063) 417–35–44, e-mail: anyutikukr@gmail.com.

Горохівський Андрій Сергійович – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», науковий співробітник, Харків; тел. (057) 372–61–67, e-mail: gorohivskiy86@gmail.com.

Гороховский Андрей Сергеевич – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», научный сотрудник, Харьков; тел.: (057) 372–61–67, e-mail: gorohivskiy86@gmail.com.

Gorohivskiy Andriy – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Research Associate, Kharkiv; tel.: (057) 372–61–67, e-mail: gorohivskiy86@gmail.com.

Галак Олександр Валентинович – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», заступник начальника факультету з навчальної та наукової роботи – начальник навчальної частини, Харків; тел.: (057) 342–40–12, e-mail: galak79@gmail.com.

Галак Александр Валентинович – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», заместитель начальника факультета по учебной и научной работе – начальник учебной части, Харьков; тел.: (057) 342–40–12, e-mail: galak79@gmail.com.

Galak Alexander – Candidate of technical science (Ph.D.), National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Deputy Head for Education and Research – Head of Studies, Kharkiv; tel.: (057) 342–40–12, e-mail: galak79@gmail.com.

УДК 544.6

*С. Г. ДЕРІБО, В. М. АРТЕМЕНКО, С. А. ЛЕЩЕНКО, А. М. КОРОГОДСЬКА***ОСОБЛИВОСТІ АНОДНОЇ ПОВЕДІНКИ СРІБЛА І ЙОГО ЮВЕЛІРНИХ СПЛАВІВ У РОЗЧИНАХ НА ОСНОВІ РОДАНИДА КАЛІЮ**

Досліджено анодну поведінку електродів зі срібла та ювелірного сплаву CpM925 в розчинах роданиду калію. Встановлено області потенціалів, що відповідають активному розчиненню аноду та його переходу в активно-пасивний стан. Визначені кінетичні закономірності анодних процесів на сріблі та його сплаві, представлено механізм процесу електрохімічного полірування. Обґрунтовано оптимальні концентрації роданиду калію. Показано, що додавання до електроліту гліцерину сприяє підвищенню якості полірування при мінімальних втратах металу. Запропоновані режими проведення процесу.

Ключові слова: електрохімічне полірування, срібло, ювелірний сплав CpM925 , роданид калію, гліцерин, кінетичні закономірності, режими полірування.

Исследовано анодное поведение серебра и ювелирного сплава CpM925 в растворах роданида калия. Установлены области потенциалов, которые отвечают активному растворению анода и его перехода в активно-пассивное состояние. Определенные кинетические закономерности анодных процессов на серебре и его сплаве, представлен механизм процесса электрохимического полирования. Обоснованы оптимальные концентрации роданида калия. Показано, что добавление к электролиту глицерина способствует повышению качества полирования при минимальных потерях металла. Предложены режимы проведения процесса.

Ключевые слова: электрохимическое полирование, серебро, ювелирный сплав CpM925 , роданид калия, глицерин, кинетические закономерности, режимы полирования.

Anodic behavior of electrodes from silver and silver alloy CpM925 in solutions of potassium rhodanide in a wide range of concentrations was investigated. It has been established that with increasing concentration of ligand (potassium rhodanide), both the peak values of the current density of active dissolution of silver and the current density in the region of the active-passive state of the anode increase as the peak increases. The method of polarization measurements determines the potential regions corresponding to the active dissolution of the anode and its transition to the active-passive state, where the electrolytic polishing process of silver and its alloy occurs exactly. The kinetic regularities of silver anode behavior in potassium rhodanide solution are determined and the nature of the slow stages during electrochemical polishing is revealed. The mechanism of the process of anodic polishing of silver, which includes adsorption on the surface of the anode of rhodanide ions (CNS^-), silver ionization, formation of the salt passive film AgCNS , its interaction with the solution with the subsequent joining of the ligand groups, the formation of soluble complex ions with different coordination numbers and the withdrawal is proposed. They are deep into the solution. The range of optimal concentrations of potassium rhodanide ($4 - 5 \text{ mol/dm}^3$) for the process of anodic dissolution of silver and an alloy in the electrochemical polishing mode was substantiated. It is shown that the addition to polyethylene (glycerol) of the electrolyte helps to improve the quality of polishing with minimal metal losses. The optimal composition of the solution was established and the regime for the electrochemical polishing of silver and the CpM925 alloy was proposed.

Keywords: electrochemical polishing, silver, jewelry alloy CpM925 , potassium thiocyanate, glycerol, kinetic patterns, polishing mode.

Вступ. Електрохімічне полірування є одним із способів анодної обробки металів, який з кожним роком знаходить усе більше промислове застосування. Цей процес дозволяє підвищити якість поверхні металевих виробів, надати їм декоративного зовнішнього вигляду, забезпечити блиск гальванічних покриттів безпосередньо після їх осадження, одержати поверхню з високим коефіцієнтом відбиття світла. Електролітичне полірування металу-основи перед нанесенням гальванічних покриттів сприяє підвищенню їх якості.

В основі електрохімічного полірування лежить анодне розчинення металу в умовах часткової пасивації внаслідок формування на його поверхні пасивуючої плівки при взаємодії іонів металу з компонентами електроліту. Результат анодної обробки визначається співвідношенням швидкостей утворення пасивної плівки і її розчинення в електроліті. Ефект полірування досягається при близьких швидкостях цих процесів, коли формується плівка товщини, достатньої для за-

побігання її травлення у розчині [1]. Наявність на поверхні анода пасивної плівки сприяє переважному розчиненню металу на ділянках, де плівка менш досконала, тобто на мікровиступах. Внаслідок цього відбувається зменшення шорсткості поверхні і виникнення її блиску.

Електрохімічне полірування срібла, як і інших рідкісних або дорогоцінних металів, має досить істотні переваги. Зазвичай, поліруванню піддають срібні покриття або вироби зі срібла і його сплавів.

У першому випадку поверхня не потребує попередньої механічної підготовки, полірування проводиться безпосередньо після одержання покриття.

У другому випадку метою електрохімічного полірування є згладжування поверхні металу за рахунок переважного розчинення мікровиступів, що залишилися після механічної обробки виробів. Електрохімічний спосіб є найбільш ефективним методом зняття поверхневого шару металу заданої товщини, що до-

зволяє значно зменшити безповоротні втрати металу.

Важливе значення для максимальної ефективності полірування поверхні як виробів зі срібла і його сплавів, так і електрохімічних срібних покриттів, має правильний вибір електроліту. На даний час більшість розчинів для полірування срібла містять токсичні компоненти, в основному ціаніди. Електроліти, що пропонуються замість ціанідних, також не позбавлені недоліків: вимагають застосування високих густин струму, що призводить до значного з'йому металу [2].

Проведений аналіз комплексних електролітів – ціанідних, сульфідних, аміачних, роданідних та інших [2 – 5], показав перспективність застосування розчинів на основі роданіда калію (KCNS) для електролітичного полірування срібла і його сплавів.

Мета роботи. Метою роботи є встановлення оптимального складу електроліту і визначення умов проведення процесу електролітичного полірування срібла і його ювелірного сплаву СрМ925.

Методика досліджень. Дослідження анодних процесів проводили на спеціально виготовлених електродах з робочою поверхню срібла Ср999 – 1 см², сплаву срібла з міддю СрМ925 – 0,6 см². В якості робочого електроліту використовували розчин роданіда калію наступних концентрацій – 1, 2, 4, 6, 8 моль/дм³, а також аналогічні розчини з добавкою багатоатомно-

го спирту – гліцерину концентрацією 0,5 моль/дм³. Дослідження проводили в скляній триелектродній комірці (об'єм електроліту становив 150 – 200 мл). Як електрод порівняння використовувався насичений хлоридсрібний електрод. В якості допоміжного електрода (катода) застосовувалася пластина з нержавіючої сталі, площею у 5 – 8 разів більшою за поверхню робочого електрода.

Поляризаційні вимірювання проводилися за допомогою імпульсного потенціостата ПІ-50-1 в потенціодинамічному режимі. Швидкість розгортки потенціалу становила 5 мВ/с, 10 мВ/с, 50 мВ/с, 100 мВ/с.

Результати досліджень та їх обговорення. На першому етапі проводилося вивчення впливу концентрації KCNS (1, 2, 4, 6, 8 моль/дм³) на анодний процес шляхом аналізу вольтамперних характеристик, отриманих на сріблі й на ювелірному сплаві.

Як видно з рисунку 1 та рисунку 2 анодні поляризаційні криві як для срібла, так і для сплаву СрМ925, при всіх досліджених концентраціях KCNS мають класичну форму, яка відображає перехід від області активного розчинення металу (діапазон потенціалів від –0,1В до +0,45В) до області активно-пасивного стану (діапазон потенціалів від +0,5 В до +1,2 В).

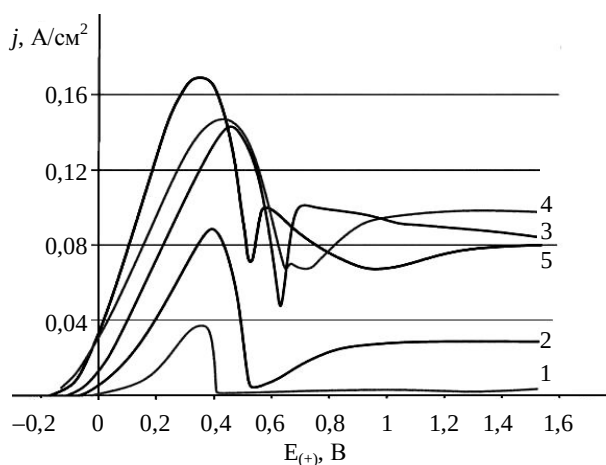


Рис. 1 – Анодні поляризаційні криві срібла в розчині KCNS: 1 – 1 моль/дм³; 2 – 2 моль/дм³; 3 – 4 моль/дм³; 4 – 6 моль/дм³; 5 – 8 моль/дм³. Швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с.

Слід зазначити, що зниження густини струму в порівнянні з піковими значеннями в інтервалі концентрацій KCNS від 4 моль/дм³ до 8 моль/дм³ невелике, що свідчить про достатньо високу швидкість розчинення металу в даній області потенціалів. При більш низьких концентраціях ліганда має місце значний спад аж до переходу анода в пасивний стан.

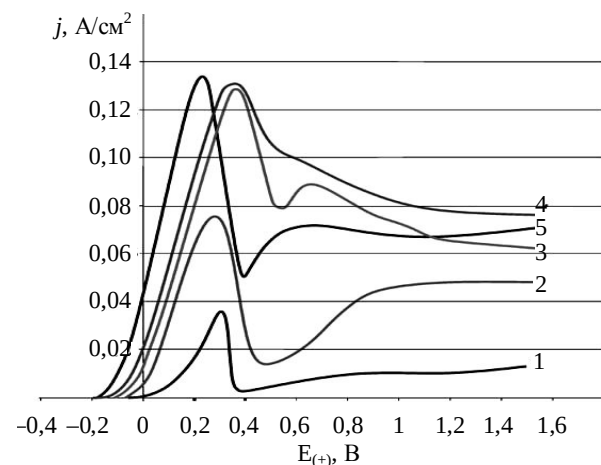


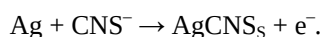
Рис. 2 – Анодні поляризаційні криві сплаву СрМ925 у розчині KCNS: 1 – 1 моль/дм³; 2 – 2 моль/дм³; 3 – 4 моль/дм³; 4 – 6 моль/дм³; 5 – 8 моль/дм³. Швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с.

Концентрація роданіда калію суттєво впливає на значення густини струму як в області активного розчинення металу, так і в області активно-пасивного стану анода, а саме: зі збільшенням концентрації KCNS зростає висота піка на поляризаційних кривих і відповідно швидкість анодного розчинення металу (рис. 1 та рис. 2).

В області активного розчинення срібла й сплаву відбувається утворення комплексів срібла з різними координаційними числами $[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$,

$[\text{Ag}(\text{CNS})_3]^{2-}$ і $[\text{Ag}(\text{CNS})_4]^{3-}$, причому основний внесок вносять іони $[\text{Ag}(\text{CNS})_4]^{3-}$ ($K_n = 8,32 \cdot 10^{-11}$) [6].

При зміщенні потенціалу анода в позитивний бік швидкість анодного розчинення срібла знижується через утворення на поверхні анода пасивної сольової плівки, яка блокує його розчинення. Як і в інших комплексних електролітах, причиною пасивації є формування на аноді важкорозчинної солі AgCNS згідно реакції:



Утворення сольової плівки AgCNS призводить до переходу анода від активного стану в активно-пасивний, і, як наслідок, до зниження анодної густини струму.

В області активно-пасивного стану в результаті взаємодії AgCNS і іонів CNS^- відбувається утворення розчинних комплексних сполук срібла, що сприяє частковому розчиненню сольової плівки й депасивації анода. Розчинення аноду протікає з помірною швидкістю, обумовленою безперервним утворенням і розчиненням пасивної плівки.

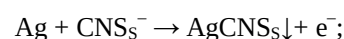
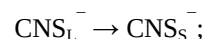
Саме цей процес і призводить до одержання гладкої блискучої поверхні металу, тобто відбувається електрохімічне полірування.

Швидкість утворення і розчинення плівки в даній області потенціалів лімітується швидкістю доставки до анода роданід-іонів, що свідчить про дифузійний контроль процесу.

Таким чином, процес полірування срібла включає адсорбцію на поверхні анода роданід-іонів (CNS^-),

іонізацію срібла, формування сольової пасивної плівки AgCNS , її взаємодію з розчином з подальшим приєднанням груп ліганда, утворенням розчинних комплексних іонів з координаційними числами 2, 3, 4 і відвід їх углиб розчину.

Механізм процесу можна представити наступними рівняннями:



На рисунку 3 представлені залежності пікових густин струму розчинення срібла і його сплаву від концентрації роданіда калію в електроліті.

Характерною рисою цих залежностей є наявність на них двох лінійних ділянок:

- 1-ша – з досить значним кутом нахилу в інтервалі концентрацій Ag CNS 1 – 4 моль/дм³;
- 2-га (практично горизонтальна) відбиває пікові густини струмів в області концентрацій AgCNS 4 – 8 моль/дм³.

В області концентрацій KCNS від 1 до 4 моль/л спостерігається різке збільшення пікових значень густини струму, що свідчить про прискорення анодного процесу.

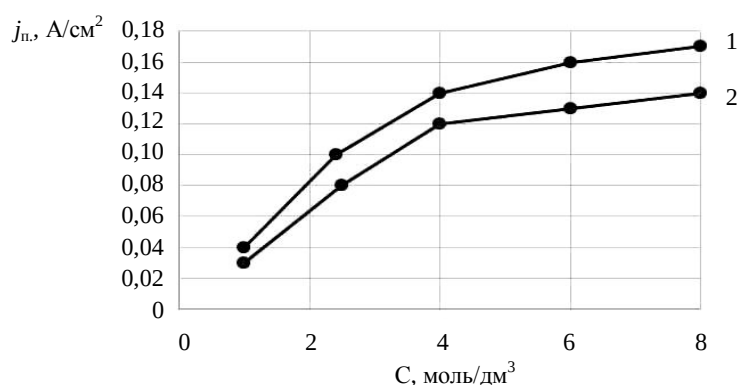


Рис. 3 – Залежність пікових анодних густин струму від концентрації KCNS : 1 – для срібла, 2 – сплаву СрМ925 .

Подальший ріст концентрації ліганда в електроліті істотного впливу на швидкість розчинення як срібла, так і сплаву СрМ925 не чинить.

Візуальний огляд зразків срібла та ювелірного сплаву після їх анодної обробки підтверджує дані графоаналітичної обробки отриманих результатів.

Так, поверхня зразків після обробки в розчинах з концентрацією роданіда калію $1 - 2$ моль/дм³ покрита матовою сірою плівкою.

Тоді як срібло, оброблене в розчинах з концентрацією KCNS $4 - 6$ моль/дм³, має світлу блискучу поверхню.

Отримані дані дозволили обґрунтувати вибір оптимальних концентрацій роданіда калію в межах $4 - 5$ моль/дм³ для проведення процесу анодного роз-

чинення срібла й сплаву в режимі електрохімічного полірування.

На наступному етапі проведені дослідження впливу швидкості розгортки потенціалу на анодну поведінку срібла і його сплаву в розчині роданіда калію концентрацією 4 моль/дм³.

На рисунку 4 та рисунку 5 представлені поляризаційні залежності, отримані при швидкості розгортки потенціалу 5 мВ/с, 10 мВ/с, 50 мВ/с, 100 мВ/с.

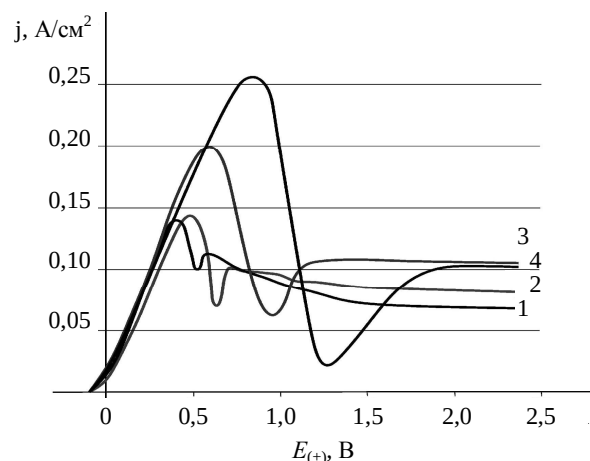


Рис. 4 – Анодні поляризаційні криві срібла Cr999 при різних швидкостях розгортки потенціалу: 1 – 5 мВ/с, 2 – 10 мВ/с; 3 – 50 мВ/с; 4 – 100 мВ/с.

Як видно з рисунків, анодні густини струму в області активного розчинення металу і пікові густини струмів помітно зростають при збільшенні швидкості розгортки потенціалу.

Також спостерігається зміщення потенціалу, що відповідає піковим густинам струму, в більш позитивну сторону для всіх кривих (рис. 4 та рис. 5).

Окрім визначення кінетичних закономірностей анодного розчинення срібла в роданіді калію проводилась оптимізація умов, необхідних для перебігу анодного процесу в режимі електрополірування.

Встановлено, що, з одного боку, максимальний анодний струм досягається при досить високій концентрації роданіду у поверхні електроду, що залежить від швидкості стадії доставки. З іншого боку, значення анодного струму обмежується швидкістю розчинення поверхневої пасивної плівки і відводом продуктів реакції вглиб електроліту. Саме тому формування на поверхні срібла фазової сольової плівки сприяє згладжуванню мікрорельєфу поверхні, тобто протіканню анодного процесу в режимі електрополірування.

Разом з тим, збільшення концентрації ліганду призводить до інтенсивного з'йому срібла і ускладнення контролю за ходом процесу полірування.

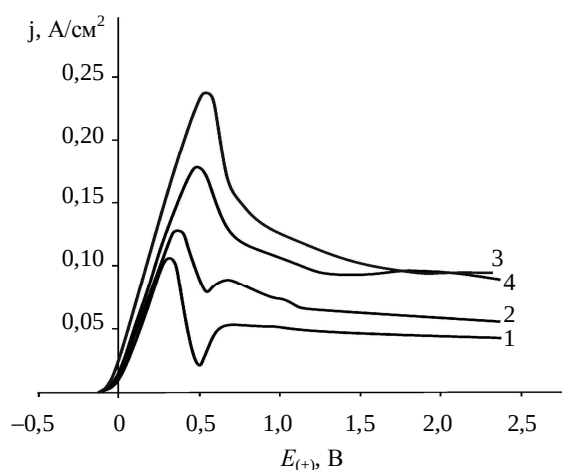


Рис. 5 – Анодні поляризаційні криві сплаву CrM925 при різних швидкостях розгортки потенціалу: 1 – 5 мВ/с, 2 – 10 мВ/с; 3 – 50 мВ/с; 4 – 100 мВ/с.

Враховуючи це процес полірування дорогіших металів бажано вести при помірних густинах струму. З цією метою в даній роботі запропоновано введення до складу електроліту органічного компонента гліцерину $C_3H_8O_3$, який використовується при поліруванні багатьох металів, однак для срібла застосовувався обмежено.

Дійсно, використання водно-органічного розчину (з добавкою гліцерину $0,1 - 0,4$ моль/дм³) призводить до певного зниження швидкості анодної густини струму в області активно-пасивного стану як на сріблі, так і на сплаві CrM925 порівняно з водними розчинами роданіду.

При додаванні гліцерину також має місце зниження густин пікового струму, що пояснюється гальмуванням дифузійних процесів в прианодному шарі і, пов'язаного з цим, зниження швидкості переходу важкорозчинного роданіда срібла AgCNS у розчинний комплекс за реакцією:



Гальмування відводу продуктів анодної реакції і доставки до поверхні анода ліганду CNS^- в присутності гліцерину пояснюється збільшенням в'язкості роз-

чину (табл. 1), що призводить до зменшення коефіцієнта дифузії, який залежить від електропровідності розчину (λ_0).

Таблиця 1 – Кінематична в'язкість і щільність роданідних розчинів

Склад розчину	Кінематична в'язкість, $\nu \cdot 10^2$, см ² /с	Щільність розчину, г/см ³
4 моль/дм ³ KCNS	0,8145	1,175
4 моль/дм ³ KCNS + 0,1 моль/дм ³ C ₃ H ₈ O ₃	0,8915	1,189
4 моль/дм ³ KCNS + 0,4 моль/дм ³ C ₃ H ₈ O ₃	1,0280	1,199

$$D = (RT\lambda_0)/zF^2,$$

де D – коефіцієнт дифузії; T – температура; λ_0 – еквівалентна електропровідність; z – заряд іону; F – стала Фарадея.

В свою чергу, еквівалентна електропровідність (λ_0) із збільшенням в'язкості розчину (ν) знижується згідно правила Вальдена – Писаржевського:

$$\lambda_0 \cdot \nu = \text{const.}$$

Таким чином, можна припустити, що зменшення густини струму як в області активного, так і активно-пасивного стану аноду у водно-органічному розчині зумовлене більшими ускладненнями стадій дифузії і хімічної стадії (тобто має місце змішана кінетика процесу).

Підтвердженням цього є помірні густини струму в області активно-пасивного стану (області полірування) на поляризаційних кривих срібла і його ювелірного сплаву, отриманих в роданідних розчинах з додаванням гліцерину.

Таким чином, введення в розчин органічного компонента – гліцерину призводить до збільшення в'язкості прианодного шару електроліту, що сприяє більш ефективному згладжуванню поверхневого шару як срібла, так і його сплаву, та забезпечує високу якість полірування при незначному зніманні металу.

Якість полірованої поверхні залежить не тільки від складу електроліту, але й від режиму електролізу.

Полірування поверхні й срібла, і сплаву CrM925 може здійснюватися як у стаціонарному, так і в імпульсному режимах, однак в останньому випадку якість полірування значно вище.

Варіювання імпульсного режиму в широких межах показало, що оптимальний ефект досягається при тривалості імпульсу 0,5 – 1 с і шпаруватості 8 – 10, що добре узгоджується з результатами інших авторів [7].

Таким чином, процес електрохімічного полірування виробів зі срібла й сплаву CrM925 рекомендується вести в розчині, що містить 4 – 5 моль/дм³ роданіда калію з добавкою 0,5 моль/дм³ гліцерину при імпульсному режимі з амплітудою імпульсу

0,6 – 0,8 А/см², тривалість імпульсу 0,2 – 2,0 с і шпаруватість 8 – 10.

Час анодної обробки становить 1 – 2 хв.

Висновки.

1. Встановлено, що з ростом концентрації ліганду (роданіду калію) збільшуються як пікові значення густини струму активного розчинення срібла, так і густини струму в області активно-пасивного стану аноду. Обґрунтовані оптимальні концентрації KCNS.

2. Визначена область потенціалів, в якій відбувається процес електролітичного полірування срібла та сплаву CrM925.

3. Визначені кінетичні закономірності анодної поведінки срібла в розчині роданіду калію та виявлено природу уповільнених стадій при електрохімічному поліруванні. Запропоновано механізм процесу анодного полірування.

4. Показано, що введення до розчину гліцерину сприяє суттєвому підвищенню якості полірованої поверхні при мінімальних втратах металу.

5. Встановлено оптимальний склад розчину та режим для електрохімічного полірування срібла та сплаву CrM925.

Список літератури

- Гриліхес С. Я. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика / С. Я. Гриліхес, К. И. Тихонов. – Л.: Химия, 1990. – 288с.
- Бек Р. Ю. О механизме электрохимического растворения серебра в цианистых растворах / [Р. Ю. Бек, Л. И. Шураева, А. Ф. Жеребилов, Н. М. Захарова] // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 7. – С. 903 – 905.
- Галанин С. И. Осциллографические исследования процесса электрохимического полирования сплава серебра CrM925 импульсным током в тиосульфатном электролите / С. И. Галанин, Е. П. Гришина, О. А. Иванова // Современные электрохимические технологии в машиностроении. – Иваново: ИГХТУ, 2003. – С. 25 – 27.
- Юзикис Л. А. Электрохимическое полирование серебра в аммиачно-нитратном электролите / Л. А. Юзикис, Т. Ю. Янкаускас, Д. А. Бучинскас // Журнал прикладной химии. – 1979. – Т. 52, № 7. – С. 1659 – 1661.
- Бек Р. Ю. Изучение процесса разряда ионов серебра из роданистых электролитов / Р. Ю. Бек, В. Н. Паутов, А. С. Лифшиц // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1972. – Вып. 1, № 2. – С. 22 – 25.

6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
7. Королева Е. В. Влияние многоатомного спирта на показатели процесса электрополирования серебра / [Е. В. Королева, Е. М. Румянцева, А. В. Балмасов, А. Н. Грошев] // Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46, Вып. 8. – С. 59 – 61.

References (transliterated)

1. Griliches S. Y., Tihonov K. I. *Electroliticheskie i himicheskie pokri-tiya. Teoriya i praktika* [Electrolytic and chemical coatings. Theory and Practice]. Leningrad, Khimiya Publ., 1990, 288 p.
2. Bek R. Yu., Shuraeva L. I., Zherebilov A. F., Zakharova N. M. The Mechanism of Electrochemical Dissolution of Silver in Cyanide Solutions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 1996, Vol. 32, No. 7, 1996, pp. 834 – 836.
3. Galanin S. I., Grishina E. P., Ivanova O. A. Oszillograficheskiye issledovaniya prozessa elektrohimicheskogo polirovaniya splava serebra СрМ925 impylnim tokom v tiosylfatnom electrolyte [Oscillographic studies of the of electrochemical polishing process of

СрМ925 silver alloy by impulse current in thiosulfate electrolyte]. *Sovremennye electrochimicheskie tehnologii v mashenostroyeni* [Modern electrochemical technologies in mechanical engineering], Ivanovo, ISUCHT Publ., 2003, pp. 25 – 27.

4. Yzikis L. A. Yankauskas T. Y., Buchinkas D. A. Electrochemical polishing of silver in ammonia-nitrate electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 1979, Vol. 52, No 7, pp. 1659 – 1661.
5. Bek R. Yu., Paytov V. N., Livshiz A. S. Izuchenie prozessa razryada ionov serebra iz rodanistichykh elektrolitov [Study of the discharging process of silver ions from rhodanate electrolytes]. *Izvestiya SO AN SSSR. Seriya khimicheskikh nauk*, 1972, Vol. 1, No 2, pp. 22 – 25.
6. Lur'ye Yu. Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1971, 456 p.
7. Koroleva E. V., Rumyanzeva E. M., Balmasov A. V., Groshchev A. N. The influence of polyatomic alcohol on the silver electropolishing. *Chemistry and Chemical Technology*, 2003, Vol. 46, No 5, pp. 59 – 61.

Надійшло (received) 26.12.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Особенности анодной поведінки срібла і його ювелірних сплавів у розчинах на основі роданіда калію / С. Г. Дерібо, В. М. Артеменко, С. А. Лещенко, А. М. Корогодська // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 27 – 33. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Особенности анодного поведения серебра и его ювелирных сплавов в растворах на основе роданида калия / С. Г. Дерібо, В. М. Артеменко, С. А. Лещенко, А. Н. Корогодская // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 27 – 33. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

The specificities of anodic behavior of silver and its jewelry alloy in the potassium thiocyanate solution / S. G. Deribo, V. M. Artemenko, S. A. Leshchenko, A. M. Korohodskaya // Bulletin of NTU “KhPI”, Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No 49 (1270). – P. 27 – 33. – Bibliogr.: 7 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Дерібо Світлана Германівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; тел.: (057) 707-66-61, e-mail: sgd2408@gmail.com

Дерібо Светлана Германовна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры технической электрохимии; тел.: (057) 707-66-61, e-mail: sgd2408@gmail.com

Deribo Svitlana Germanivna – Candidate of Technical Sciences (Ph.D.), Associate Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Associate Professor at the Department of Technical Electrochemistry; tel.: (057) 707-66-61, e-mail: sgd2408@gmail.com

Артеменко Валентина Мефодіївна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; тел.: (057) 707-66-61, e-mail: sgd2408@gmail.com

Артеменко Валентина Мефодиевна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры технической электрохимии; тел.: (057) 707-66-61, e-mail: sgd2408@gmail.com

Artemenko Valentyna Mefodiivna – Candidate of Technical Sciences (Ph.D.), Associate Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Associate Professor at the Department of Technical Electrochemistry; tel.: (057) 707-66-61, e-mail: sgd2408@gmail.com

Лещенко Сергій Анатолійович – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технічної електрохімії; тел.: (057) 707-65-36, e-mail: leschenko@kpi.kharkov.ua

Лещенко Сергей Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», профессор кафедры технической электрохимии; тел.: (057) 707-65-36, e-mail: leschenko@kpi.kharkov.ua

Leshchenko Serhii Anatolievich – Candidate of Technical Sciences (Ph.D.), Associate Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Professor at the Department of Technical Electrochemistry; tel.: (057) 707-65-36, e-mail: leschenko@kpi.kharkov.ua

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

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

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

УДК 621.35

*Х. М. ДИАБ, Г. Г. ТУЛЬСКИЙ, Е. Н. МУРАТОВА, А. Г. ТУЛЬСКАЯ***ВЫБОР ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ВОДЫ**

Використання електрохімічної обробки технічної і природної води дозволяє стабілізувати склад води для використання в теплообмінному обладнанні, що попереджує утворення накипу, корозії в обладнанні при експлуатації теплообмінних систем. Обґрунтовано вибір матеріалу аноду і рекомендовано склад каталітично активного покриття для електрохімічної стабілізації води. Методом вольтамперометрії досліджена кінетика катодних процесів для модельних розчинів, що вміщують сполуки кальцію і магнію. Електрохімічний процес обробки води доцільно проводити у діапазоні густини струму $0,8...1,2 \text{ А/м}^2$. Показано, що ефективність електрохімічного методу стабілізації води складає $62 \pm 3 \%$.

Ключові слова: електрохімічна активація води, стабілізація води, солі жорсткості, кінетика катодного процесу, каталітична активність, оксидний кобальтовий рутенієвий титановий анод.

Использование электрохимической обработки технической и природной воды позволяет стабилизировать состав воды для использования в теплообменном оборудовании, что предотвращает образование накипи, коррозии в оборудовании при эксплуатации теплообменных систем. Обосновано выбор материала анода и рекомендован состав каталитически активного анодного покрытия для электрохимической стабилизации воды. Методом вольтамперометрии исследована кинетика катодных процессов для модельных растворов содержащих соединения кальция и магния. Электрохимический процесс обработки воды целесообразно проводить в диапазоне плотностей тока $0,8...1,2 \text{ А/м}^2$. Показано, что эффективность электрохимического метода стабилизации состава воды составляет $62 \pm 3 \%$.

Ключевые слова: электрохимическая активация воды, стабилизация воды, соли жесткости, кинетика катодного процесса, каталитическая активность, оксидный кобальтовий рутенієвий титановий анод.

Electrochemical treatment of the technical and natural water allows to stabilize the composition of water for applying it in the heat-exchangers, which can prevent the formation of scum and corrosion in the equipment during the exploitation of heat-exchanging systems. The electrochemical method to stabilize the composition of water is based on complex oxidation-reduction reactions, as well as electrochemical activation of water in an electric field. When constant electric current flows through the electrolytic cell for water treatment, combined electrochemical reactions occur on the surface of the cathode and anode. The choice of material for anode and composition of catalitically active coating for electrochemical stabilization of water were justified. The kinetics of cathodic processes were studied for magnesium and calcium – containing solutions. Electrochemical treatment should be performed at the current density about $0,8...1,2 \text{ А/м}^2$. The effectivity of electrochemical stabilization of water is $62 \pm 3 \%$.

Keywords: water electrochemical activation, water stabilization, hardness salts, the cathode process kinetics, catholytic activity, cobalt oxide cobalt ruthenium titanium anode.

Ведение. Предприятия электроэнергетического комплекса и промышленности потребляют значительное количество природной воды для работы систем теплообмена. Качество воды, поступающей для работы теплообменного оборудования, должна соответствовать определенным требованиям по содержанию растворимых соединения кальция, магния, ионов тяжелых металлов, анионов различной природы, соединений азота, органических веществ. Основными проблемами, возникающими при эксплуатации теплообменных систем, является образование накипи, коррозия и микробиологическое обрастание теплообменного оборудования. Поэтому стабильность воды, при использовании ее в качестве теплоносителя является важным показателем [1 – 6].

Наиболее распространенным методом предупреждения образования накипи является подкисление воды, стабилизирующее карбонатное равновесие обрабатываемой воды. Подкисленная вода становится способной растворять защитные пленки на внутрен-

ней поверхности трубопроводов.

Электрохимические методы стабилизации состава воды не связаны с применением химических реагентов, являются экологически безопасными и позволяют защитить водонагревательное оборудование от образования накипи, коррозии и микробиологического обрастания.

При электрохимической стабилизации воды на электродах протекает ряд совмещенных процессов, не все из которых соответствуют целевому процессу. Значительную роль в управлении протекания совмещенных процессов играет правильный выбор материала электродов. Особенно, правильный выбор материала анода [2, 4, 7].

Исследования, направленные на обоснование выбора материала электродов и установление кинетических параметров процесса стабилизации состава природной воды, которые обеспечат безопасный режим применения такой воды в теплообменниках в качестве теплоносителя, является актуальной научной и при-

кладной задачей.

Методика эксперимента. Модельные растворы для электрохимической стабилизации воды готовили из химических реактивов марки «х.ч.»: MgSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 с использованием дистиллированной воды. Общая жесткость воды составляла, $(\text{мг}\cdot\text{экв})/\text{дм}^3$: 5, 10, 20.

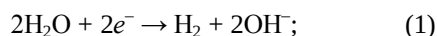
В качестве электролизера использовали традиционную трехэлектродную ячейку. В качестве анода служили оксидный рутениевый титановый анод (ОРТА) и оксидный кобальтовый рутениевый титановый анод (ОКРТА), катод использовали из углеродистой стали марки Ст3, а электродом сравнения – хлор-серебряный электрод в отдельной камере с капилляром Лuggина. Электрохимические измерения проводили при температуре 25 °С.

Для формирования активного слоя каталитически активного покрытия титанового токоподвода был выбран метод термического разложения покровного раствора, содержащего соли соответствующих металлов. Состав каталитически активного покрытия титанового токоподвода, %: Co_3O_4 – 35, RuO_2 – 15, TiO_2 – 50.

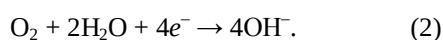
Потенциодинамические исследования осуществляли с помощью импульсного потенциостата ПИ 50-1.1 с программатором ПР-8. Скорость развертки потенциала составляла 50 мВ/с. Результаты измерений фиксировали с помощью аналогово-цифрового преобразователя.

Результаты эксперимента и их обсуждение. В основе электрохимического метода стабилизации воды лежат сложные окислительно-восстановительные реакции, а также электрохимическая активация воды в электрическом поле. При протекании постоянного электрического тока через электролизер для обработки воды происходят совмещенные электрохимические реакции на поверхности катода и анода.

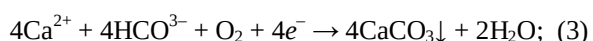
На поверхности катода происходит разложение воды с выделением водорода, при котором происходит подщелачивание прикатодного пространства:



и восстановление растворенного в воде кислорода:



При подщелачивании прикатодного пространства растворенные соли жесткости образуют трудно растворимые соединения и выпадают в осадок на поверхности катода:



В этих условиях на катодных пластинах образуется тонкий пористый слой карбоната кальция и гидроксида магния.

Кинетику катодного процесса исследовали на металлических образцах, изготовленных из Ст. 3 методом вольтамперометрии в модельных растворах содержащих соединения кальция и магния. Потенциодинамические катодные зависимости для модельных растворов солей кальция приведены на рисунке 1 и для модельных растворов солей магния на рисунке 2.

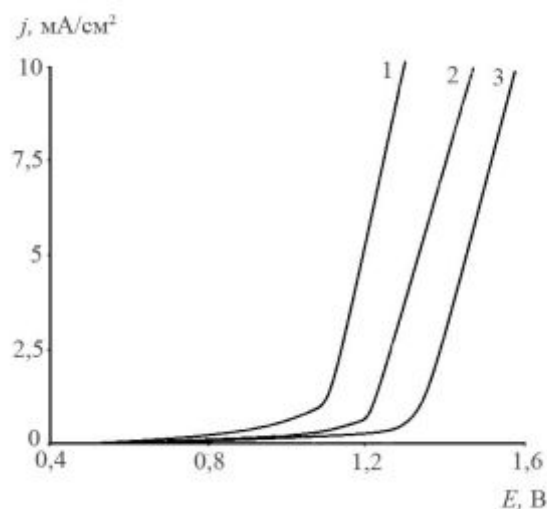


Рис. 1 – Вольтамперные катодные зависимости модельных растворов хлорида кальция для концентраций, $(\text{мг}\cdot\text{экв})/\text{дм}^3$: 1 – 20, 2 – 10, 3 – 5.

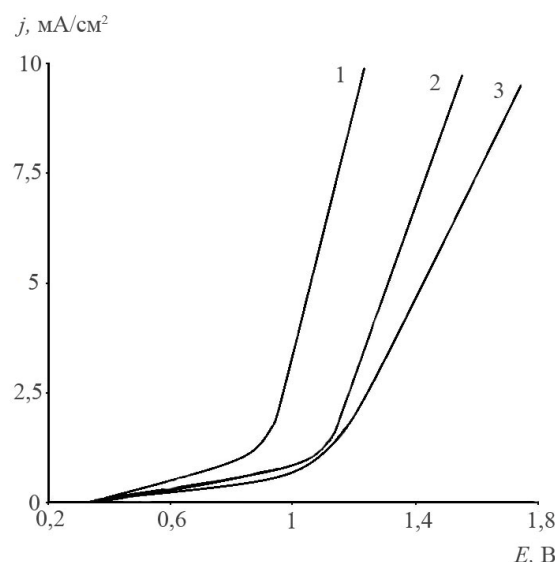


Рис. 2 – Вольтамперные катодные зависимости модельных растворов сульфата магния для концентраций, $(\text{мг}\cdot\text{экв})/\text{дм}^3$: 1 – 20, 2 – 10, 3 – 5.

Ход зависимостей в растворах сульфата магния аналогичные ходу вольтамперных зависимостей в растворах хлорида кальция и состоит из двух участков – первого с медленным ростом скорости катодно-

го процесса с увеличением потенциала и второго – с быстрым ростом скорости.

На первом участке реализуется процесс восстановления растворенного в воде кислорода. Низкая скорость процесса объясняется низкой концентрацией растворенного в воде кислорода.

На втором участке достигаются потенциалы второго совмещенного процесса – выделения водорода.

Пузырьки выделяющегося водорода будут экранировать поверхность катода и, соответственно, тормозить процесс образования зародышей трудно растворимых соединений кальция и магния. Что усложнит выпадение солей жесткости на поверхности катода.

Основываясь на полученных результатах предлагается использовать плотность тока $0,8...1,2 \text{ А/м}^2$ в зависимости от содержания солей жесткости в растворе. На катоде происходит восстановление растворенного кислорода с подщелачиваем прикатодного пространства. Что создает условия для смещения равновесия в сторону осаждения плотно прилегающего слоя центров кристаллизации солей жесткости. В этих условиях на поверхности стального катода образуется первичный пористый слой карбоната кальция и гидроксида магния. Через 0,5 часа работы плотность тока увеличивается до рабочей. По мере образования слоя осадка на катоде сопротивление границы катод-электролит постепенно увеличивается и через 2...3 суток превышает исходное значение примерно на 20 % (в зависимости от толщины слоя осадка).

Выделение водорода на катоде способствует образованию в осадке карбоната кальция и гидроксида магния пор. Через поры к поверхности катода будет проникать ток и процесс электролиза не прекратится. Пористый слой карбоната кальция выполняет роль центра образования зародышей и вызывает образование на нем затравочных кристаллов, которые служат основой для возникновения кристаллов во время электролиза. При плотности тока $5...10 \text{ А/м}^2$ кристаллы нарастают на пористом слое осадка. При более высокой плотности тока (до 100 А/м^2), кристаллы отрываются от катода потоком водорода и падают на дно электролизера.

Для реализации анодного процесса электрохимического метода стабилизации воды исследовалось поведение ОРТА и ОКРТА. Наименьший анодный потенциал наблюдается на ОКРТА. Анодные потенциалы ОРТА выше на 40...80 мВ. Полученные результаты объясняются высокой каталитической активностью выбранных оксидов кобальта и рутения, как основы активных покрытий анода в реакциях выделения, как кислорода, так и хлора. При этом ОРТА, благодаря

своему составу, объясняются высокой каталитической активностью только в реакции выделения хлора.

Уже при плотностях тока более 2 А/м^2 как на ОКРТА, так и на ОРТА достигаются потенциалы хлорной реакции. Принимая во внимание, что ОРТА имеет критический потенциал (1,45 В), его нельзя использовать при значительных плотностях тока. Что приведет к частичному разрушению оксиднорутениевой составляющей и к уменьшению срока эксплуатации ОРТА. Введение в состав композиционного оксидного покрытия анода оксидов кобальта существенно снижает рабочий потенциал анода. Критический потенциал RuO_2 в составе ОКРТА не достигается до плотностей тока $3...5 \text{ А/м}^2$.

Проведенный анализ сухого осадка показал, что он состоит (% масс.): CaCO_3 – 87...89; Mg(OH)_2 – 6...9; оксиды железа – 3...5. Эффективность электрохимической стабилизации воды составила $62 \pm 3 \%$.

Выводы.

Анализ вольтамперных зависимостей катодного процесса при электрохимической стабилизации воды двух участков с различной кинетикой:

– на первом участке реализуется процесс восстановления растворенного в воде кислорода. В этих условиях на поверхности стального катода образуется первичный пористый слой карбоната кальция и гидроксида магния;

– на втором участке достигаются потенциалы второго совмещенного процесса – выделения водорода. И происходит дальнейшее осаждение солей жесткости.

Для реализации анодного процесса рекомендован оксидный кобальтово рутениево титановый анод (Co_3O_4 – 35 %, RuO_2 – 15 %, TiO_2 – 50 %).

Список литературы

1. Водоподготовка: справочник / [под ред. С. Е. Беликова]. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
2. Рудковская Е. В. Стабилизационная обработка воды для экологически безопасных систем водопотребления в энергетике / Е. В. Рудковская, Ю. А. Омельчук, Н. Д. Гомеля // Збірник наукових праць Севастопольського національного університету ядерної енергії та промисловості. – 2010. – № 2 (34). – С. 120 – 127.
3. Балабан-Ирменин Ю. В. Закономерности накипеобразования в водогрейном оборудовании систем теплоснабжения (обзор) / [Ю. В. Балабан-Ирменин, А. В. Богловский, Л. Г. Васина, А. М. Рубашов] // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – № 3. – С. 10 – 16.
4. Aybar Hikmet S. Desalination system using waste heat of power plant. *Desalination*, 2004, No. 166, pp. 167 – 170.
5. Концевой А. Л. Углекислотное равновесие и воднохимический режим охлаждающих систем / А. Л. Концевой, С. А. Концевой // Энергетика и электрификация. – 2004. – № 9. – С. 8 – 10.

6. Нестеренко С. В. Стабилизационная обработка оборотного цикла первичных газовых холодильников ОАО «Донецккокс» очищенными фенольными водами / С. В. Нестеренко, Л. П. Банников, В. В. Корчакова // Ресурсосбережения та енергоефективність інженерної інфраструктури урбанізованих територій та промислових підприємств: II міжнар. наук.-техн. інтернет-конф., 2-27 лют. 2016 р.: матеріали конф. – Х.: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2016. – С. 20 – 22.
7. Тульский Г. Г. Совершенствование технологии электрохимического синтеза растворов «активного хлора» / Г. Г. Тульский, А. А. Смирнов, А. Ю. Бровин // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4 (2). – С. 236 – 238.

References (transliterated)

1. Belikov S.E. *Vodopodgotovka: cpravochnik* [Water Treatment: handbook]. Moscow, Aqua-Therm, 2007, 240 p.
2. Rudkovskaya E. V., Omelchuk Yu. A., Gomelya N. D. Stabilizatsionnaya obrabotka vody dlya ekologicheskii bezopasnykh sistem vodopotrebleniya v energetike [Stabilization treatment of water for environmentally safe water consumption in the energy sector]. *Zbirnyk naukovuh prac' Sivastopol'skogo nacional'nogo universitetu* [Sevastopol National University of Nuclear Energy and Industry collection of scientific works], 2010, No. 2 (34), pp. 120 – 127.
3. Balaban-Irmenin Yu. V., Boglovskii A. V., Vasina L. G., Rubashov A. M. Zakonomernosti nakipeobrazovaniya v vodogeynom oborudovanii system teplosnabgeniya (obzor) [Patterns of scale formation in water-heating equipment of heat supply systems (review)]. *Energoberegenie i vodopodgotovka* [Energy saving and water treatment], 2004, No. 3, pp. 10 – 16.
4. Aybar Hikmet S. Desalination system using waste heat of power plant. *Desalination*, 2004, No. 166, pp. 167 – 170.
5. Kontsevoy A. L., Kontsevoy S. A. Uglekislotoe ravновесие i vodnohimicheskii regim ohladitel'nykh system [Carbon dioxide

equilibrium and water-chemical regime of cooling system]. *Energetika i elektrifikatsiya* [Energy and electrification], 2004, No. 9, pp. 8 – 10.

6. Nesterenko S. V., Bannikov L. P., Korchakova V. V. Stabilizatsionnaya obrabotka obrrotnogo tsykla pervivnykh gazovykh holodil'nikov ОАО «Doneckkokc» ochischennymi fenol'nyimi vodami [Stabilization treatment of the turnaround cycle of primary gas refrigerators of JSC Donetskoks with purified phenolic waters]. *Resursozberegennyya ta energoefektivnist' ingenernoyi infrastruktury urbanizovanykh teretoriy ta promyslovykh pidpryemstv, Materialy II mizhnarjdnoi naukovy-tehnochoi internet-konferencii, 2-27 feb. 2016 g., Kharkiv* [Resource Saving and Energy Efficiency in Engineering Infrastructure of Urbanized Territories and Industrial Enterprises, Materials II international scientific and technical conference, 2-27 feb. 2016, Kharkov]. – Kharkov, O. M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, 2016, pp. 1 – 3.
7. Tul'sky G. G. Smirnov A. A., Brovin A. Yu. Sovershenstvovanie tehnologii elektrohimicheskogo sinteza rastvorov "aktivnogo klora" [Perfection of the technology of electrochemical synthesis of solutions "active chlorine"]. *Voprosy himii i himicheskoy tehnologii* [Questions of chemistry and chemical technology], 2011, No. 4 (2), pp. 236 – 238.

Надійшла (received) 04.12.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Вибір електродних матеріалів для електрохімічної стабілізації води / Х. М. Діаб, Г. Г. Тульський, О. М. Муратова, А. Г. Тульська // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 34 – 38. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Выбор электродных материалов для электрохимической стабилизации воды / Х. М. Диаб, Г. Г. Тульский, Е. Н. Муратова, А. Г. Тульская // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 34 – 38. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Electrode materials selection for electrochemical water stabilization / H. M. Diab, G. G. Tulska, H. N. Muratova, A. G. Tulska // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2017. – No 49 (1270). – P. 34 – 38. – Bibliogr.: 7 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Діаб Хасан Мусса – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; тел.: (096) 575-63-65; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua

Диаб Хасан Мусса – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирант; тел.: (096) 575-63-65; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua

Diab Hassan Moussa – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", postgraduate student; тел.: (096) 575-63-65; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua

Тульський 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

Tulsky 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

Муратова Олена Миколаївна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник кафедри Технічної електрохімії; тел.: (066) 056-88-46; e-mail: h_muratova@ukr.net

Муратова Елена Николаевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», младший научный сотрудник кафедры Технической электрохимии; тел.: (066) 056-88-46; e-mail: h_muratova@ukr.net

Muratova Helen Nikolaevna – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Research Assistant at the Department of Technical electrochemistry; tel.: (066) 056-88-46; e-mail: h_muratova@ukr.net

Тулська Альона Геннадіївна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива, тел.: (050) 923-43-84; e-mail: fuel.khpi@gmail.com

Тулская Алёна Геннадьевна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший преподаватель кафедры технологи переработки нефти, газа и твердого топлива тел.: (050) 923-43-84; e-mail: fuel.khpi@gmail.com

Tulskaya Alena Gennadiivna – Candidate of science (Ph. D.) National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, senior lecturer at department of oil, gas and solid fuel processing and refining, tel.: (050) 923-43-84; e-mail: fuel.khpi@gmail.com

УДК 666.7

**С. М. ЛОГВИНКОВ, И. А. ОСТАПЕНКО, Г. Н. ШАБАНОВА, А. Н. КОРОГОДСКАЯ, Н. С. ЦАПКО,
О. Н. БОРИСЕНКО**

МУЛЛИТ И СОЕДИНЕНИЯ ГРУППЫ СИЛЛИМАНИТА В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ И ОГНЕУПОРОВ

Узагальнено накопичені теоретичні та експериментальні данні про сполуки системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Проаналізовано дискусійні питання щодо їх термодинамічної стабільності. Представлені кристалографічні параметри сполук системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Увага матеріалознавців сконцентровано на технологічно важливих аспектах фазоутворення у субсолідусній області системи. Детально розглянуті сполуки групи силіманіту, які в свою чергу є необхідними для синтезу мулліту – матеріалу, що має визначальне значення для формування мікроструктури, фазового складу та фізико-хімічних властивостей матеріалів на їх основі. Узагальнені відомості про мулліт та сполуки групи силіманіту визначають цілеспрямоване їх застосування для створення нових складів в технології кераміки і вогнетривів.

Ключові слова: кераміка, вогнетриви, мулліт, силіманіт, андалузит, кіаніт.

Обобщены накопленные теоретические и экспериментальные данные о соединениях системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Проанализированы дискуссионные вопросы их термодинамической стабильности. Представлены кристаллографические параметры соединений системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Внимание материаловедов сконцентрировано на технологически важных аспектах фазообразования в субсолидусной области системы. Детально рассмотрены соединения группы силлиманита, которые в свою очередь являются необходимыми для синтеза муллита – материала имеющего определяющее значение для формирования микроструктуры, фазового состава и физико-химических свойств материалов на их основе. Обобщенные сведения о муллите и соединениях группы силлиманита определяют целенаправленное их применение для создания новых составов в технологии керамики и огнеупоров.

Ключевые слова: керамика, огнеупоры, муллит, силлиманит, андалузит, кианит.

The accumulated theoretical and experimental data on the compounds of the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system are generalized. Discussion questions of their thermodynamic stability are analyzed. The crystallographic parameters of the compounds of the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system and their optical characteristics are given. The attention of materials scientists is concentrated on technologically important aspects of phase formation in the subsolidus region of the system. Details are given of information on mullite, compounds of the sillimanite group and their natural minerals. The compounds of the sillimanite group – kyanite, andalusite and sillimanite are considered in detail. Kyanite is used for alumina containing unshaped refractories. The use of andalusite is known not only for unshaped refractories, but also for the production of fired products. The use of sillimanite is limited due to the unregulated amount of minerals that make up its composition. The compounds of the sillimanite group, in turn, are necessary for the synthesis of mullite. Mullite is a material that is of decisive importance for the formation of a microstructure, the phase composition and the physicochemical properties of materials based on them. The paper presents theoretical and experimental data that can provide maximum assistance to technologists (to ensure the predictability of properties when creating new materials) when working with the relevant materials. Generalized information on mullite and compounds of the sillimanite group determines their purposeful application to create new compositions of unshaped refractory masses.

Keywords: ceramics, refractories, mullite, sillimanite, andalusite, kyanite.

Введение. Наиболее востребованной для технологии керамики и огнеупоров была и остается система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Обусловлено это обстоятельство не только и не столько тем, что к этой системе принадлежат наиболее массово выпускаемые огнеупоры (шамотные) и керамика (фаянс и фарфор различных видов), но и самые современные функциональные и композиционные материалы. В системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ существуют четыре соединения: кианит (дистен), андалузит, силлиманит и муллит. Их наличие, как в составе шихты, так и в составе синтезированного материала имеет определяющее значение для формирования микроструктуры, фазового состава и физико-химических свойств.

Именно поэтому вопрос о стабильности этих соединений продолжает дискутироваться материалове-

дами, а диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ не однократно ревизировалась и ее строение продолжает уточняться все более прецизионными методами физико-химического анализа [1 – 10]. При этом доминирует практическая значимость применения соединений группы силлиманита (кианит, андалузит, силлиманит) в современных составах неформованных огнеупорных материалов (мертелях, бетонах, набивных массах, торкрет смесях), там где требуется обеспечить минимальную усадку или максимальную стойкость к растрескиванию в период нагрева до эксплуатационных температур [11 – 14]. В соответствии с обозначенной актуальной проблемой ставилась задача настоящего исследования – обобщить накопленные теоретические и экспериментальные данные о соединениях системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, проанализировать дискуссионные вопро-

сы их термодинамической стабильности и сконцентрировать внимание материаловедов на технологически важных аспектах фазообразования в субсолидусной области системы.

Анализ состояния вопроса. При отборе информации из научно-технической литературы использовали ретроспективный и сопоставительный анализ, сравнивая степень схожести данных у различных исследователей и их соответствие теоретическим и экспериментальным воззрениям авторов.

Системный подход к рассмотрению различных аспектов объекта исследований базировался на методе экспертных оценок каждым из соавторов для достижения большей гармонизации разных мнений. При этом не преследовалась цель однозначной трактовки отличающихся теорий и результатов исследований, которые представлены в тексте и в дальнейшем требуют уточнений. В то же время, авторы стремились сосредоточить внимание на теоретических и экспериментальных данных, способных оказать максимальную помощь технологам в работе с соответствующими материалами и обеспечить прогнозируемость свойств при создании новых огнеупоров различных типов.

В первых публикациях диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [15] нет упоминаний о муллите. Лишь с 1924 года ситуация кардинально изменилась: на диаграмме состояния при атмосферном давлении стали отмечать только муллит, а соединения группы силлиманита начали считать существующими лишь при высоких давлениях и полиморфными, т.е. имеющими одинаковый химический состав (Al_2SiO_5), но разное строение кристаллической решетки.

Очень близкие значения параметров кристаллической решетки силлиманита и муллита затрудняли идентификацию последнего рентгенографическим методом анализа.

Структурная аналогия (у муллита лишь параметр «с» вдвое больше, чем у силлиманита) известна давно, например [16]. Лишь усовершенствования рентгенофазового анализа позволили различать эти соединения в синтезируемых материалах [4].

В разное время исследователи указывали на возможность синтеза в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ других соединений, стабильность которых в настоящее время не подтверждена.

В частности, указывалось [1 – 17] на синтез из соосажденных гелей при обжиге 1253 – 1373 К алюмосиликатной шпинели Al_4SiO_8 ($a = 0,7894$ нм, $\rho = 3,570$ г/см³). При 1473 К отмечалось образование из шпинели муллита и корунда, что дало возможность рассчитать [1] стандартные значения изменения эн-

тапии и энтропию ($\Delta H_{298}^0 = -4235,7$ кДж/моль, $S_{298}^0 = 167,44$ Дж/(моль·К)).

Вместе с тем, по данным [18], кристаллохимикам не удалось смоделировать кубическую структуру состава A_2S (здесь и далее используются сокращения: А – Al_2O_3 , S – SiO_2), т.е. алюмосиликатная шпинель теоретически не может существовать.

Вместе с тем, другие структуры с таким составом возможны и твердые растворы состава A_2S , A_3S («прагиты») и даже корунд со структурой муллита экспериментально установлены.

Другие соединения, которые также следует отнести к метастабильным – метакаолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и метапирофиллит $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$.

Твердые растворы на основе кристобалита для подобных составов могут образовываться в соответствии с расчетной диаграммой [8], а при дегидратации соответствующих кристаллогидратов наиболее вероятно лишь определенная степень структурной упорядоченности.

По этим соображениям метакаолинит предлагают рассматривать [18 – 20] «разрушенным кристаллом», т.к. в его структуре трансляционная симметрия соблюдается только в двух кристаллографических направлениях.

В монографии [21] сообщалось о дискуссии по вопросу существования нового соединения состава Al_2SiO_5 , называемого зунитом и получаемого при гидротермальном синтезе (980 – 986 К и 0,5 – 2,5 кбар). Представлены кристаллографические параметры зунита и его оптические характеристики (табл. 1 и табл. 2). Однако, до настоящего времени нет надежных экспериментальных данных о стабильности зунита. Считавшийся ранее высокobarической фазой $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – пьезотит, по сведениям [1] оказался гидроалюмосиликатом.

С начала 20-го века и еще достаточно длительное время муллит считали не стехиометрическим соединением, полагая, что это «твердый раствор глинозема или других оксидов в $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, который некоторые предпочитают называть керамитом» [22]. Какое соединение растворяется и в каком было не ясно, а термодинамическая стабильность муллита в тепловом контакте с соединениями системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ оставалась не однозначной из-за погрешностей термодинамических данных [8, 17, 21].

Вместе с тем в [1] представлен вариант диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, в котором присутствуют (с определенными оговорками) и соединения группы силлиманита и муллит. При этом соединения группы силлиманита представлены в качестве полиморфов, которые в различных температурных

интервалах сосуществуют с полиморфными модификациями кремнезема: до 434 К – кианит и β-кварц; от 434 до 846 К – андалузит и β-кварц; от 846 до 1048 К – андалузит и α-кварц; от 1048 К и до температуры

1360 К – силлиманит и α-кварц; при 1360 К – реализуется фазовый распад силлиманита на муллит и α-кварц.

Таблица 1 – Кристаллографические параметры соединений системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Соединения	Кристаллическая система	Пространственная группа	a, нм	b, нм	c, нм	Углы, град (α, β, γ)	Объем ячейки
Муллит	Ромбическая		0,7584	0,7693	0,2890	–	168,6
Андалузит	Ромбическая	V^{12}	0,7795	0,7900	0,5558	–	342,3
Силлиманит	Ромбическая	V_{h}^{10} и C_{2h}^9	0,7482	0,7671	0,5769	–	331,1
Кианит	Триклинная	C_i^1	0,7123	0,7848	0,5572	90,1; 101,2; 106,0	293,3
Зуниит	Ромбическая	C_{2v}^4	0,7553	0,8273	0,5660	–	353,7

Таблица 2 – Оптические константы

Соединения	N_g	N_m	N_p	$N_g - N_p$	Оптический характер
Муллит	1,654	1,644	1,642	0,012	+
Силлиманит	1,677	1,658	1,655	0,022	+
Андалузит	1,639	1,633	1,629	0,010	–
Кианит	1,729	1,722	1,717	0,012	–
Зуниит	1,641	не установлено	1,625	0,016	не установлено

Попутно в тексте отмечено, что переход силлиманита в муллит имеет топотактический характер, т.к. температура перехода сильно зависит от энергии активации и размера зерен (553 и 942 кДж/моль для тонких и грубых порошков, соответственно) [1]. Также отмечено, что обратный фазовый переход для муллита не характерен из-за высокой энергии активации и неблагоприятных стерических факторов. Кроме того, указывается на наличие фазового перехода в андалузите, который происходит вне поля его термодинамической стабильности (1733 К и 1 атм), что указывает на наличие еще не изученной метастабильной фазы. Все соединения силлиманитовой группы при нагревании переходят в муллит и кристобалит, но характер и температурный интервал превращения индивидуален.

Аномалии микроструктуры и фазовых превращений соединений системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ отмечают все исследователи, например [4, 12, 13, 16, 23 – 30].

Представляется важным указать на сходство отдельных оптических спектров кианита и кварца, корунда, что объясняют возбуждением 2p и 2s электронов кислорода и особой ролью тетраэдра $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в зонной структуре кианита [2].

В андалузите обнаружены структурно неоднородные области и зоны разупорядочения типа смещения двух частей элементарной ячейки на половинное значение параметра «с» кристаллической ячейки [10].

При этом зона неоднородности формируется между слоями, расположенными вдоль кристаллографи-

ческих направлений $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$, что обусловлено структурной особенностью – очень малым расстоянием между кислородными позициями вдоль оси «с».

Кроме того, комплексом специальных рентгенографических методов (прецессия и Вейсенберга) в сочетании с электронной микроскопией прямого изображения решетки, – установлены параметры кристаллической решетки силлиманита (нм): $a = 0,7485$; $b = 0,7670$; $c = 0,5770$ и негомогенность структуры.

Негомогенность обусловлена наличием двух типов взаимопорастающих доменов – кристаллической сверхструктуры и сегрегации тонких игл, которые ориентированы параллельно оси «с» и статистически развертываются относительно осей «а» и «b».

По характеру образования структурной неоднородности силлиманита сделан вывод [10], что она возникает на основе иной первичной фазы, чем силлиманит, но имеет с ним сходные элементы строения.

В андалузите отмечено [1] скачкообразное изменение в механизме муллитизации при 1653 К, что проявляется в резком росте энергии активации процесса: до 1653 К – 167,36, а выше – 753,12 кДж/моль.

Имеются расхождения в точности значений параметров кристаллических решеток и других расчетных величин в публикациях различных авторов, что несложно видеть при сравнении выше представленных данных по силлиманиту в [10], в таблице 1 и в результатах, представленных сотрудниками специали-

зированной фирмы «Kyanite Mining Corporation» [11] (табл. 3).

Ранее полагали [21], что при нормальном давлении соединения группы силлиманита не образуются и они считались высокобарическими соединениями. Причиной разложения муллита при высоких давлениях (до кианита при 25,2 кбар) полагали высокое значение объемных изменений при образовании из окси-

дов (+ 7,8 % [21]) и сравнительно малое изменение свободной энергии Гиббса при этом, а также наличие существенной анизотропии в различных кристаллографических направлениях (в интервале 298 – 1078 К $(5,2; 7,1 \text{ и } 2,4) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ по осям а, b и с, соответственно, [21]) и значительное изменение объема при плавлении (на 10,3 % [17]).

Таблица 3 – Параметры муллита и соединений группы силлиманита

Показатели	Силлиманит	Андалузит	Кианит	Муллит	Источник
Параметры кристаллической решетки (нм):					
<i>a</i>	0,74883	0,77980	0,71262	0,75785	[11]
<i>b</i>	0,76808	0,79031	0,78520	0,76817	[11]
<i>c</i>	0,57774	0,55566	0,55747	0,28864	[11]
α	90	90	89,99	90	[11]
β	90	90	101,11	90	[11]
γ	90	90	106,03	90	[11]
Плотность, г/см ³	3,2386	3,1426	2,6640	2,8080	[11]
	3,25	3,21	3,67	3,36	[17]
Расширение при муллитизации (конверсии), об. %	13,30	10,65	23,40	–	[11]
	7,2	3,8	21,3	–	[17]
Изменение объема при синтезе из оксидов	+1,1	+4,4	-10,7	+3,9	[11]
					[17]
Термический коэффициент линейного расширения, $\times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$	9,9	15,5	9,8	6,2	[17]
Средний показатель светопреломления	1,663	1,634	1,723	1,647	[17]

В настоящее время эта парадигма требует изменения, т.к. экспериментально установлено [5], что механизм синтеза муллита реализуется через предварительное образование силлиманита.

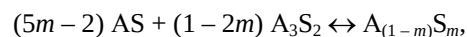
На основе муллита установлена [1, 17] возможность образования твердых растворов с кремнеземом вплоть до состава силлиманита, а с глиноземом – до состава соответствующих прагитов A_2S (77,2 % Al_2O_3), A_3S (83,6 % Al_2O_3) и даже, возможно, до чистого корунда (корунд со структурой муллита).

При реализации различных режимов нагрева в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ возможны условия блокирующие синтез муллита из-за появления расплава при низких температурах в результате образования метастабильной или лабильной эвтектик (с участием α -кристобалита при 1533 К и около 18 % Al_2O_3 ; с участием α -кварца при 1373 К и около 35 % Al_2O_3). В [1] констатируется, что выше 2100 К система становится небинарной из-за частичного восстановления SiO_2 до SiO и его испарения.

В кварце α - Al_2O_3 может образовывать лишь очень ограниченные твердые растворы (до 0,1 %

Al_2O_3), которые со временем склонны к переходу в кристобалит.

Именно ингибирующим влиянием Al_2O_3 на скорость фазового перехода кварц $\rightarrow$ кристобалит объясняется [1] отсутствие кристобалита в полуокислых огнеупорах. Характер и температура плавления муллита обсуждаются всеми материаловедцами, что проанализировано в [7] и представлена обобщающая диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ на основе взаимосвязи силлиманита, муллита и твердых растворов состава $\text{A}_{(1-m)}\text{S}_m$ в эвтектоидно-перитектоидной реакции:



где m – стехиометрический коэффициент, взаимосвязанный с параметром твердых растворов.

Отмеченная диаграмма состояния тестировалась на адекватность наиболее известным результатам исследований различных авторов и проверена с позитивным эффектом на модельном эксперименте [29, 30]. Отмеченная реакция обуславливает ветвление процесса взаимодействия в зависимости от значений

параметра m (менее 0,4; от 0,4 до 0,5; более 0,5), соответственно, вызывает формирование твердых растворов на основе муллита: при низких температурах (1187 – 1660 К) – с кремнеземом, а выше 1660 К – с глиноземом. Поэтому, строго стехиометрический муллит плавится конгруэнтно при 2123 К, а в составах с избытком Al_2O_3 имеется возможность образования твердых растворов и их характер плавления – инконгруэнтный, при более высокой температуре (в частности, при достижении твердым раствором состава A_2S – около 2143 К). В настоящее время достоверность диаграммы состояния [7] не подвергалась сомнениям в мировом научном сообществе.

Результаты и обсуждение. До сих пор в основном обсуждались характеристики строго химических соединений. Однако, муллит для материаловедов представляется всегда в виде желаемого продукта синтеза, т.к. промышленного значения его природное месторождение (остров Мулль, Шотландия) не имеет. Соединения группы силлиманита рассматриваются необходимыми для синтеза муллита исходными ингредиентами, слагающими соответствующие минералы и достаточно широко представленные в разрабатываемых месторождениях. Поэтому, кианит, андалузит и силлиманит чаще называют не соединениями, а минералами группы силлиманита. Кристаллы кианита в месторождениях часто имеют голубовато-синий оттенок и долгое время их отличали от кристаллов дистена, которые имеют коричневатый цвет. Сейчас не делают акцент на различиях этих минералов, т.к. их цвет обусловлен лишь разными примесями, однако, до нашего времени устаревшее название «дистен» еще применяется в странах бывшего СНГ, в частности, в названии «дистенсиллиманитовый концентрат». Теоретический оксидный состав минералов силлиманитовой группы соответствует 62,9 % Al_2O_3 и 37,1 % SiO_2 . Товарные концентраты являются продуктами комплексного обогащения (флотация, магнитная сепарация, термообработка и т.п.) и отличаются по содержанию, как базовых оксидов, так и примесей. Наиболее широкое использование все три минерала группы силлиманита нашли в качестве компонентов неформованных огнеупоров, компенсирующих усадку. Не для всех областей огнеупорного производства возможна взаимозаменяемость этих минералов.

Кианит используют для глиноземсодержащих неформованных огнеупоров (45 – 85 % содержание Al_2O_3), типичное содержание в техническом кианите Al_2O_3 лишь около 56 %, а SiO_2 – до 42 %, т.к. характерной примесью является кварц (до 9 %). Лишь в некоторых месторождениях кианита содержание A_2O_3 может быть больше, чем теоретическое из-за сопутст-

вующих примесей корунда в сочетании с диаспором (Якутские – до 72 %, Индийские – до 66,5 % [16]). Другими сопутствующими примесями являются TiO_2 в полиморфной модификации рутила (до 1 – 2 %), оксиды железа и FeS_2 (суммарно до 1 – 3 %), P_2O_5 (< 1 %), прочие оксиды – в следовых количествах. Из-за триклинной структуры кристаллы кианита имеют пластинчатую форму, в направлении длины (ось c) имеют твердость по шкале Мооса 5, а в перпендикулярном направлении – 7. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) у очищенного кианита $2,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ и очень сильно зависит от количества примесного кварца, особенно, вблизи температуры фазового перехода 846 К. Началом муллитизации можно полагать температуру около 1373 К (при 2 сутках изотермической выдержки отмечается [16] муллитизация). В работе [11] указывается, что при 1523 К кианит начинает медленно муллитизироваться, приводятся термические зависимости для степени конверсии и отмечается, что при 1673 К полная конверсия достигается менее чем за 1 час, а изменения объема составляют 17 – 23 об. %.

Максимальную скорость муллитизации кианита отмечали и ранее, например [16], наряду с максимальным поглощением тепла и наибольшими значениями изменения объема (16,3 – 18 %). Вместе с тем, имеются существенные расхождения по характеру муллитизации, отмечаемого в работах [11] и [16].

Пластинчатость в спеченных образцах кианита сохраняется, но в [11] отмечается сохранение частицами муллита и кремнезема ориентировки (в удлинённых формах пластин образцов), как и в исходных частицах кианита. В [16] утверждается, что при конверсии процесс перерождения начинается с поверхности зерен и распространяется вглубь, иглы муллита ориентированы перпендикулярно поверхности зерен и почти параллельны друг другу (параллельность исчезает при высоких температурах). Вместе с тем, в работе [11] указано объемное расширение для крупных частиц кианита: по оси c – 16,3 %, по оси a – 35,2 %, по оси b – 21,6 %, т.е. в перпендикулярных к плоскости направлениях существенно выше, что явно указывает на ориентировку образующихся игл муллита. В продукте обжига преобладающей фазой является муллит, в незначительном количестве присутствуют кристобалит и его аморфизированная фаза (до 10 %), что согласуется с теоретическим выходом муллита и кремнезема при конверсии – около 86 и 14 %, соответственно. Сочетание не термообработанного и термообработанного кианита в составах пластичных и сухих набивных масс, мертелях, торкретмассах, – позволяет не только регулировать усадку при обжиге, но и сни-

жать трещинообразование в процессе начального нагрева или в условиях эксплуатации, при которых температура конверсии не достигается (агрегаты выработки медных сплавов, алюминиевые электролизеры, нефтехимические тепловые агрегаты, реакторы и т.п.). Безусловную роль в повышении низкотемпературной прочности играет морфология удлинённых пластинчатых частиц кианита, его сравнительно низкий ТКЛР. Для малоцементных и бесцементных огнеупорных бетонов важно учитывать зависимость объёмных изменений от размера частиц кианита, что требует точной дозировки крупных фракций зернового состава для сохранения определённого уровня расширения. Часто для этой цели применяют тонкомолотый не термообработанный кианит и крупные фракции шамота на его основе, что одновременно способствует повышению высокотемпературной прочности, ударной вязкости, устойчивости к ползучести, термостойкости.

Промышленные месторождения андалузита отличаются повышенной чистотой: суммарное содержание рутила и железосодержащих примесей не превышает 1,5 %, а суммарное содержание оксидов щелочных и щелочноземельных металлов – не более 0,8 %. Зерна андалузита имеют размеры от 1,6 до 8 мм (Франция, Kerphalite и ЮАР, Randalusite [14]), представляя собой отдельный монокристалл или его часть с очень низкой пористостью (< 5 %). В Украине промышленные месторождения андалузита не разведаны. Применение андалузита известно не только для неформованных огнеупоров, но и для изготовления обожжённых изделий ответственного назначения, взаимозамену которым обеспечить достаточно сложно, а иногда и не возможно. В отличие от кианита и силлиманита андалузит претерпевает муллитизацию в среднетемпературном интервале 1623 – 1673 К [16] или 1523 – 1723 К [14]. Среднее значение изменения объёма при конверсии андалузита по сравнению с кианитом и силлиманитом (табл. 3) сохраняется и у различных концентратов на его основе.

Андалузитовые концентраты при среднем размере зерен < 100 мкм характеризуются общей тенденцией к почти линейному росту расширения ($\Delta l/l$) до 1173 – 1273 К, затем следует уменьшение расширения (минимум около 1523 К) из-за плавления микропримесей, а потом следует стадия дальнейшего роста расширения до 1673–1723 К из-за муллитизации. По сведениям [13], после завершения муллитизации массовое соотношение муллит / аморфная (стеклообразная) фаза приближается к 80 / 20. Не смотря на высокое содержание аморфной фазы, образцы обладают уникальной способностью противостоять крипу (высокотемпературной ползучести) благодаря формиро-

ванию специфической микроструктуры. Как и у кианита, перерождение зерен андалузита начинается с поверхности и распространяется вглубь. При этом растущие игольчатые кристаллы муллита также приобретают ориентацию параллельно друг другу, которая с ростом температуры сохраняется до более высоких значений, чем в кианитовых образцах. В результате каждый поликристалл андалузита образует микрокомпозитную структуру из параллельных иголок муллита, между которых расположены капиллярные каналы, частично соприкасающиеся и заполненные стеклообразной кремнеземистой фазой. Капиллярные каналы имеют условный диаметр до нескольких микрометров, ориентированы вдоль оси «с» муллита и образуют взаимосвязанную и прочную сетку, выходящую на поверхность из-за «вытеснения» части стеклообразной фазы вследствие объёмных изменений на 4,5 % [13, 14]. Именно наличие определённого количества стеклофазы на поверхности зерен обуславливает ползучесть огнеупоров при 1773 К, что следует учитывать в технологической практике и упреждать введением избытка корунда, который способен к реакционному взаимодействию с кремнеземистой аморфной фазой и формированию «вторичного» муллита.

Кроме того, важно учитывать пониженную скорость муллитизации андалузита и ее зависимость от размера зерен, особенно, в интервале температур 1473 – 1623 К. Это обусловлено не только началом плавления примесей, но и реверсом эвтектоидно-перитектоидной реакции, что определяет изменение характера образования твердых растворов и направление соответствующей пограничной кривой на диаграмме состояния $Al_2O_3 - SiO_2$ [7]. При наличии избытка корунда в андалузитсодержащих составах низкоцементных бетонов и эксплуатации выше 1673 К обеспечивается продолжение конверсии андалузита, образование «вторичного» муллита и, наряду с характерной микроструктурой, обеспечиваются высокие температуры деформации под нагрузкой, устойчивость к ползучести даже при циклических колебаниях температуры 1273 – 1773 К, термостойкость и устойчивость к воздействию CO [14]. Иглы «вторичного муллита» имеют более высокую вероятность роста в поровое пространство корундовой матрицы, обеспечивая конструкционную прочность конгломерату фаз. Способность сохранять эксплуатационную надежность в восстановительных газовых средах андалузитовым огнеупорам придает малое количество железосодержащих примесей и особенности их распределения при обжиге или при эксплуатации. Такие примеси при обжиге андалузитовых огнеупоров концентрируются в локальных зонах и окрашивают стеклообраз-

ную фазу, выходящую на поверхность зерен и, в конечном итоге, на поверхность изделий. Образующиеся коричневые пятна являются «зарегистрированным товарным знаком» андалузитовых изделий [14], они представлены железистыми алюмосиликатами и на них газовая среда СО оказывает минимальное влияние. Наличие твердых растворов и возможность формирования «вторичного» муллита с увеличением объема обеспечивает дополнительное преимущество, т.к. снижается открытая пористость и возрастает вязкость криптокристаллической по своей сути стеклообразной связи. Именно эти факторы определяют низкую проницаемость для расплавов металлов, шлаков и малую склонность к трещинообразованию, выкрашиванию зерен.

Силлиманит в природных месторождениях достаточно распространен, встречается в форме крупных линз и гнезд в кристаллических сланцах кварцитов, сопутствует минерализованным соединением титана и циркония. В различных месторождениях силлиманит имеет типичные примеси соединений титана и железа. Количество этих примесей может быть значительно, в частности известны, 1,72 TiO_2 и 1,8 % Fe_2O_3 (Индия, Ассам) [16]. Менее загрязненные месторождения: Индия (Пипра Рева), Россия (Самотлорское, Кяхтинское), Австрия (Тироль, Лисенс Альп) и др. Сопутствующим минералом для силлиманита может быть кианит и на основе такого сочетания освоен выпуск товарного продукта различных марок и зернистости – дистен-силлиманитовый концентрат (Вольногорский ГОК, Днепропетровская обл.). В таком концентрате не регламентированы количества каждого из минералов и это создает значительные ограничения для применения. В различных марках концентрата регламентируется лишь зерновой и химический состав по содержанию Al_2O_3 (54 – 57 %), Fe_2O_3 (0,7 – 0,8 %), CaO (0,2 – 0,7 %), TiO_2 (0,8 – 1,5 %) и ZrO_2 (до 0,8 %). В отличие от кианита, в структуре которого катион алюминия находится только с координационным числом VI и предполагается наличие стабилизаторов в виде Na_2O или H_2O (т.е. допускается, что кианит не является строго полиморфной модификацией), в структуре силлиманита координация катиона алюминия IV и VI (в андалузите V и VI). Это обстоятельство в совокупности с малым содержанием примесей щелочных оксидов (в т.ч. и по сравнению с андалузитом) рассматривается многими исследователями в качестве причины самой высокотемпературной муллитизации, сопровождающейся минимальным эндотермическим эффектом.

Кроме высокой температуры (1773 – 1823 К) для силлиманита характерна внезапная муллитизация с

образованием значительного количества гораздо более мелких кристаллов во всем объеме зерна (табл. 3). Именно эта причина в существенно меньшей востребованности силлиманита огнеупорными предприятиями западных стран. Не способствует востребованности и сочетание в неизвестных пропорциях силлиманита и кианита в дистен-силлиманитовых концентратах Украины. Важность компенсации объемных изменений различных составов неформованных огнеупоров сохраняется от 1373 до 1623 К и поддается плавному регулированию за счет добавок кианита, в более высокотемпературном интервале – за счет андалузита. В то же время, для плотных изделий с небольшим содержанием расплава при 1773 – 1823 К внезапные объемные изменения силлиманита могут оказаться критическими. Указанные обстоятельства ограничивают применение дистен-силлиманитового концентрата Украинского производства и вынуждают отечественные огнеупорные предприятия импортировать товарные продукты на основе кианитовых и андалузитовых минералов.

Выводы.

Таким образом, обобщенные сведения о муллите, соединениях группы силлиманита и их природных минералах определяют целенаправленное применение для создания новых составов неформованных огнеупорных масс и изделий ответственного назначения, к которым возрастают требования различных отраслей промышленности.

Список литературы

1. Бережной А. С. Многокомпонентные щелочные системы / А. С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1988. – 193 с.
2. Вишневский В. Н. Спектральные свойства монокристаллов Al_2OSiO_4 в области 4 – 24 эВ / В. Н. Вишневский, Л. Н. Кулик // Оптика и спектроскопия. – 1998. – № 2. – С.326 – 328.
3. Гребенчиков Р. Г. Гетерогенные равновесия в силикатных и тугоплавких оксидных системах / Р. Г. Гребенчиков // Физико-химия силикатов и оксидов: статьи. – Л.: Наука, 1988. – С. 7 – 19.
4. Eberhard E. Entmischungen und domanenbau in silimanit (Al_2SiO_5) / E. Eberhard, D. Könecke // Z. Kristallogr. – 1988. – No 1-4. – S. 68 – 69.
5. Бобкова Н. М. Процессы фазообразования в соосажденных алюмосиликатных шихтах / [Н. М. Бобкова, И. В. Каврус, Н. Ф. Поповская, Е. В. Радион] // Весці НАН Беларусі: Сер. хім. наук. – Минск: БГТУ, 1999. – № 2. – С. 118 – 121.
6. Klug F. J. Alumina-silica phase diagram in the mullite region / F. J. Klug, S. Prohazka, R. H. Doremus // J. Amer. Ceram. Soc. – 1987. – Vol. 10. – P. 750 – 759.
7. Логвинков С. М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики / С. М. Логвинков. – Х.: ХНЭУ, 2013. – 248 с.
8. Risbud S. H. Calculated thermodynamics data and metastable immiscibility in the system Al_2O_3 – SiO_2 // S. H. Risbud, J. A. Pask // J. Amer. Ceram. Soc. – 1977. – Vol. 60, No 9-10. – P. 418 – 424.

9. Pask J. A. Importance of starting materials on reactions and phase equilibria in the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system / J. A. Pask // *J. European Ceram. Soc.* – 1996. – Vol. 16. – P. 101 – 108.
10. Hamid Rahman S. HRTEM observation of disorder in andalusite Al_2SiO_5 / S. Hamid Rahman // *Z. Kristallogr.* – 1987. – No 1-4. – P. 127 – 133.
11. Джемерсон Х. Кианит: минерал для регулирования усадки и роста неформованных высокоглиноземистых огнеупоров / Х. Джемерсон, Г. Б. Диксон, Дж. Браун // *Новые огнеупоры.* – 2004. – № 4. – С. 124 – 129.
12. Winter J. R. Thermal expansion and high-temperature crystal chemistry of the Al_2SiO_5 polymorphs / J. R. Winter, S. Ghose // *America Mineral.* – 1979. – Vol. 64. – P. 573 – 586.
13. Ildefonce J. P. Mullitization of andalusite in breaks and castables // J. P. Ildefonce, V. Gabis, M. Rigaud // UNITECR '97: Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories, Fifth Biennial Worldwide Congress: refractories, a worldwide technology: November 4-7, 1997: New Orleans, Louisiana USA, 1997. – Vol. 2. – P. 899 – 907.
14. Хуберт П. Преимущества использования андалузита в обожженных и безобжиговых огнеупорах / П. Хуберт // *Новые огнеупоры.* – 2004. – № 4. – С. 130 – 136.
15. Rankin G. A. The ternary system $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ // G. A. Rankin, H. E. Mervin // *J. Amer. Sci.* – 1918. – No 4. – P. 301–325.
16. Фреберг А. К. Высокоогнеупорные материалы / А. К. Фреберг, С. В. Бабус. – М.-Л.: Металлургия, 1941. – 269 с.
17. Бережной А. С. Физико-химические системы тугоплавких, неметаллических и силикатных материалов / [А. С. Бережной, Я. Н. Путах, А. Д. Пономаренко, Н. П. Соболев]. – К.: УМК ВО, 1992. – 172 с.
18. Грум-Гржимайло О. С. Преобразование каолинита при нагревании // О. С. Грум-Гржимайло // *Новые сырьевые материалы и отходы производства в технологии строительной керамики.* – 1986. – Вып. 58. – С. 23 – 29.
19. Калинина А. М. Особенности превращений двуокиси кремния в ходе термических реакций синтетического каолинита / А. М. Калинина // *ЖНХ.* – 1961. – Т. VI, Вып. 9. – С. 2109 – 2118.
20. Калинина А. М. Высокотемпературное превращения синтетического каолинита / А. М. Калинина // *ЖНХ.* – 1963. – Т. VIII, Вып. 12. – С. 2675 – 2684.
21. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.
22. Потапенко С. В. Физико-химическое изучение каолинов и глин: распространение огнеупорных глин на территории УССР / С. В. Потапенко, М. Н. Клюшников. – М.: ГИГЛ, 1940. – 247 с.
23. Sato T. Crystallization of cristobalite from glass phase in mullite ceramics with excess SiO_2 composition / [T. Sato, Y. Sawabe, Y. Ohya et al.] // *Journal of the Ceramic Society of Japan.* – 1999. – Vol. 107, Iss. 9. – P. 838 – 843.
24. Pan W. Crystallization kinetics of the aluminium silicate glass-fiber / W. Pan, R. T. Li // *Mat. Sci. Eng.* – 1999. – Vol. 271, No 1-2. – P. 298 – 305.
25. Levin E. M. Phase diagrams for ceramists / E. M. Levin, F. Howard, Mc. Murdie // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1956. – P. 140 – 144.
26. Cameron W. E. Mineral phase intermediate in composition between sillimanite and mullite / W. E. Cameron // *IBID.* – 1976. – Vol. 61, No 9-10. – P. 1025 – 1026.
27. Schneider H. Kinetics and mechanism of the solid-state high-temperature transformation of andalusite (Al_2SiO_5) into 3/2 mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) and silica (SiO_2) / H. Schneider, A. Majdič // *Ceram. Intern.* – 1979. – Vol. 5, No 1. – P. 31 – 41.
28. Wilson H. H. Mullite formation from the sillimanite group minerals / H. H. Wilson // *Bull. Amer. Ceram. Soc.* – 1969. – Vol. 48. – P. 796–797.
29. Логвинков С. М. Проблемы неравнозначности условий фазообразования в шамоте / [С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора, Г. Н. Шабанова, В. Н. Шумейко] // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2007. – № 1. – С. 34 – 40.
30. Логвинков С. М. Тестирование диаграммы состояния $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ согласно экспериментальным данным термической эволюции каолинита / [С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора, Г. Н. Шабанова] // *Вісник НТУ «ХПІ».* – 2007. – № 8. – С. 161 – 172.

References (transliterated)

1. Berezhnoy A. S. *Mnogokomponentnyye shchelochnyye oksidnyye sistemy* [Multicomponent alkaline oxide systems]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1988. 193 p.
2. Vishnevskiy V. N., Kulik L. N. *Spektral'nyye svoystva monokristallov Al_2OSiO_4 v oblasti 4 – 24 eV.* [Spectral properties of Al_2OSiO_4 single crystals in the region 4 – 24 eV]. *Optika i spektroskopiya* [Optics and spectroscopy], 1998, No 2, pp. 326 – 328.
3. Grebenshchikov R. G. *Geterogennyye ravnovesiya v silikatnykh i tugoplavkikh oksidnykh sistemakh.* [Heterogeneous equilibria in silicate and refractory oxide systems]. *Fiziko-khimiya silikatov i oksidov* [Physical chemistry of silicates and oxides"] Sankt-Peterburg: Nauka Publ., 1988, pp. 7 – 19.
4. Eberhard E. Könecke D. Entmischungen und domänenbau in sillimanit (Al_2SiO_5). *Z. Kristallogr.* 1988, No. 1-4, pp. 68 – 69.
5. Bobkova N. M., Kavrus I. V., Popovskaya N. F., Radion Ye. V. *Protsessy fazoobrazovaniya v soosazhdennykh alyumosilikatnykh shikhtakh* [Processes of phase formation in coprecipitated aluminosilicate charges]. Belorusskiy gosud. tekhnologich. un-t. Vestsi NAN Belarusi: Ser. khim. nauk [Belarusian State Technological University. News of Belarus National Academy of Sciences of: Series of Chemical Sciences]. 1999, No. 2, pp. 118 – 121.
6. Klug F. J., Prohazka S., Doremus R. H. Alumina-silica phase diagram in the mullite region. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1987, Vol. 10, pp. 750 – 759.
7. Logvinkov S. M. *Tverdogaznyye reaktsii obmena v tekhnologii keramiki: monografiya* [Solid-phase exchange reactions in the ceramics technology: monograph]. Kharkov, Izd. KhNEU Publ., 2013, 248 p.
8. Risbud S. H., Pask J. A. Calculated thermodynamics data and metastable immiscibility in the system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1977, Vol. 60, No. 9-10, pp. 418 – 424.
9. Pask J. A. Importance of starting materials on reactions and phase equilibria in the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system. *J. European Ceram. Soc.*, 1996, Vol. 16, pp. 101 – 108.
10. Hamid Rahman S. HRTEM observation of disorder in andalusite Al_2SiO_5 . *Z. Kristallogr.* 1987, No. 1-4, pp. 127 – 133.
11. Dzhemerson Kh., Dikson G. B., Braun Dzh. Dzh. Kianit: mineral dlya regulirovaniya usadki i rosta neformovannykh vysokoglinozemistykh огнеупоров [Kyanite: a mineral for regulating the shrinkage and growth of unshaped high-alumina refractories]. *Novyye огнеупоры* [New refractories], 2004, No. 4, pp. 124 – 129.
12. Winter J.R., Ghose S. Thermal expansion and high-temperature crystal chemistry of the Al_2SiO_5 polymorphs. *America Mineral.* 1979, Vol. 64, pp. 573 – 586.
13. Ildefonce J. P., Gabis V., Rigaud M. Mullitization of andalusite in breaks and castables. *UNITECR'97 Proceedings: New Orleans.* 1997, Vol. 2, pp. 899 – 907.
14. Khubert P. Preimushchestva ispol'zovaniya andaluzita v obozhzhennykh i bezobzhigovykh огнеупорakh [Advantages of using andalusite in fired and non-flammable refractories]. *Novyye огнеупоры* [New refractories], 2004, No. 4, pp. 130 – 136.
15. Rankin G. A., Mervin H. E. The ternary system $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *J. Amer. Sci.*, 1918, No 4, pp. 301 – 325.

16. Freberg A. K., Babus S. V. *Vysokoogneupornyye materialy* [High-refractory materials]. Moscow-Leningrad: Metallurgiya Publ., 1941. 269 p.
17. Berezhnoy A. S., Pitak Ya. N., Ponomarenko A. D., Sobol' N. P. *Fiziko-khimicheskiye sistemy tugoplavkikh, nemetallicheskih i silikatnykh materialov* [Physical and chemical systems of refractory, nonmetallic and silicate materials]. Kiev, UMK VO Publ., 1992. 172 p.
18. Grum-Grzhimaylo O. S. *Preobrazovaniye kaolinita pri nagrevanii*. Sbornik "Novyye syr'yevyye materialy i otkhody proizvodstva v tekhnologii stroitel'noy keramiki" [Transformation of kaolinite upon heating. Collection "New raw materials and waste products in the technology of building ceramics"]. Moscow, Gos. nauchn.-issl. in-t stroitel'noy keramiki Publ., 1986, Iss. 58, pp. 23 – 29.
19. Kalinina A. M. *Osobenosti prevrashcheniy dnuokisi kremniya v khode termicheskikh reaktsiy sinteticheskogo kaolinita* [Specific features of silicon dioxide transformations during thermal reactions of synthetic kaolinite]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1961, Vol. VI, Iss. 9, pp. 2109 – 2118.
20. Kalinina A. M. *Vysokotemperaturnoye prevrashcheniya sinteticheskogo kaolinita* [High-temperature transformation of synthetic kaolinite]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1963, Vol. VIII, Iss. 12, pp. 2675 – 2684.
21. Berezhnoy A. S. *Mnogokomponentnyye sistemy okislov* [Multicomponent oxide systems]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1970. 544 p.
22. Potapenko S. V., Klyushnikov M. N. *Fiziko-khimicheskoye izucheniye kaolynov i glin: rasprostraneniya ogneupornykh glin na territorii USSR* [Physico-chemical radiation of kaolins and clays: the distribution of refractory clays in the territory of the Ukrainian SSR]. Moscow, Gos. izd. geolog. lit. Publ., 1940, 247 p.
23. Sato T., Sawabe Y., Ohya Y., Sugai M., Nakagawa Z.-E. Crystallization of cristobalite from glass phase in mullite ceramics with excess SiO₂ composition. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1999, Vol. 107, Iss. 9, pp. 838 – 843.
24. Pan W., Li R. T. Crystallization kinetics of the aluminium silicate glass-fiber. *Mat. science and engin. A-structural mat. properties. Microstructure and processing*. 1999, Vol. 271, No. 1-2, pp. 298 – 305.
25. Levin E. M., Howard F., Murdie Mc. Phase diagrams for ceramists. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1956, pp. 140 – 144.
26. Cameron W. E. Mineral phase intermediate in composition between sillimanite and mullite. *Ibid*, 1976, Vol. 61, No. 9-10, pp. 1025 – 1026.
27. Schneider H., Majdič A. Kinetics and mechanism of the solid-state high-temperature transformation of andalusite (Al₂SiO₅) into 3/2 mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) and silica (SiO₂). *Ceram. Intern.*, 1979, Vol. 5, No. 1, pp. 31 – 41.
28. Wilson H. H. Mullite formation from the sillimanite group minerals. *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, 1969, Vol. 48, pp. 796 – 797.
29. Logvinkov S. M., Vernigora N. K., Shabanova G. N., Shumeyko V. N. Problemy neravnoznachnosti usloviy fazoobrazovaniya v shamote [Non-equivalence problems of phase formation conditions in chamotte]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Issues of chemistry and chemical technology]. Dnepropetrovsk, Novaya ideologiya Publ., 2007, № 1, pp. 34 – 40.
30. Logvinkov S. M., Vernigora N. K., Shabanova G. N. Testirovaniye diagrammy sostoyaniya Al₂O₃ – SiO₂ soglasno eksperimental'nym dannym termicheskoy evolyutsii kaolinita [Testing of the Al₂O₃ – SiO₂ state diagram according to the experimental data of the thermal evolution of kaolinite]. *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. Kharkiv, NTU "KhPI" Publ., 2007, No. 8, pp. 161 – 172.

Поступила (received) 05.12.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Муліт та сполуки групи силіманіту в технології кераміки та вогнетривів / С. М. Логвінков, І. А. Остапенко, Г. М. Шабанова, А. М. Корогодська, Н. С. Цапко, О. М. Борисенко // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 39 – 48. – Бібліогр.: 30 назв. – ISSN 2079-0821.

Мулит и соединения группы силлиманита в технологии керамики и огнеупоров / С. М. Логвинков, И. А. Остапенко, Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, Н. С. Цапко, О. Н. Борисенко // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 39 – 48. – Бібліогр.: 30 назв. – ISSN 2079-0821.

Mullite and compounds of the sillimanite group in ceramics and refractories / S. M. Logvinkov, I. A. Ostapenko, G. N. Shabanova, A. N. Korohodskaya, N. S. Tsapko, O. N. Borisenko // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2017. – No 49 (1270). – P. 39 – 48. – Bibliogr.: 30 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.: +38(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.: +38(057)758-77-08; e-mail: Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua.

Logvinkov Sergey Mikhailovich – Doctor of Technical Sciences (Sci. D.), Senior Researcher, Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics, Professor, Department of Environmental Technologies, Ecology and Safety of Vital Activity, tel.: +38(057)758-77-08; e-mail: Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua.

Остапенко Игорь Анатольевич – кандидат технических наук, генеральный директор Товариства з обмеженою відповідальністю «Дружківський вогнетривкий завод», тел.: +38(06267)4-62-46; e-mail: Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua.

Остапенко Игорь Анатольевич – кандидат технических наук, генеральный директор Общества с ограниченной ответственностью «Дружковский огнеупорный завод», тел.: +38(06267)4-62-46; e-mail: Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua.

Ostapenko Igor Anatolevich – Candidate of Technical Sciences (PhD), General Director of the Limited Liability Company “Druzhkovsky Refractory Plant”, tel.: +38(06267)4-62-46; e-mail: Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua.

Шабанова Галина Миколаївна – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: +38(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.: +38(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.: +38(057)707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

Корогодська Алла Миколаївна – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: +38(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.: +38(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.: +38(057)707-60-51; e-mail: alla-korogodskaya @ukr.net

Цапко Наталія Сергіївна – кандидат технічних наук, доцент, начальник відділу міжнародного співробітництва та науково-технічної інформації Науково-дослідної установи «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», тел.: +38(057)702-15-92; e-mail: tsapkonatali@gmail.com

Цапко Наталия Сергеевна – кандидат технических наук, доцент, начальник отдела международного сотрудничества и научно-технической информации Научно-исследовательского учреждения «Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем», тел.: +38(057)702-15-92; e-mail: tsapkonatali@gmail.com

Tsapko Nataliia Sergeevna – Candidate of Technical Sciences (PhD), Associate Professor, Head of the Department for International Cooperation and Scientific and Technical Information, Research Institute “Ukrainian Research Institute of Environmental Problems”, tel.: +38(057)702-15-92; e-mail: tsapkonatali@gmail.com

Борисенко Оксана Миколаївна – кандидат технічних наук, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, старший викладач кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності, тел.: +38(057)758-77-08; e-mail: Oksana.Borysenko@m.hneu.edu.ua

Борисенко Оксана Николаевна – кандидат технических наук, Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеця, старший преподаватель кафедры природоохранных технологий, экологии и безопасности жизнедеятельности, тел.: +38(057)758-77-08; e-mail: Oksana.Borysenko@m.hneu.edu.ua

Borisenko Oksana Nikolaevna – Candidate of Technical Sciences (PhD), Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics, Senior Lecturer, Department of Environmental Technologies, Ecology and Safety of Vital Activity, tel.: +38(057)758-77-08; e-mail: Oksana.Borysenko@m.hneu.edu.ua

УДК 621.35

*А. О. МАЙЗЕЛІС, В. М. АРТЕМЕНКО, А. І. ЛЮБІМОВ***ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ ЦИНК-НІКЕЛЬ, ОСАДЖЕНИХ ПРИ НАДГРАНИЧНИХ ГУСТИНАХ СТРУМУ**

Методом анодної вольтамперометрії досліджено фазовий склад сплаву цинк-нікель, осадженого з низько концентрованого слабколужного полілігандного аміакатно-гліцинатного електроліту. Виявлено, що в покриттях, які отримані в умовах потенціодинамічного і потенціостатичного осадження при надграничних густинах струму (при потенціалах більш негативних за $-1,4$ В), значно збільшується вклад фази, збагаченої нікелем. З ростом товщини плівок сплаву спостерігається деякий зріст вмісту фаз при потенціалах початку катодної гілки вольтамперних залежностей і більш суттєвий – при потенціалі начала граничного струму. Покриття, осаджені при $-1,45$ В, містять менше 2 % фази, збагаченої цинком.

Ключові слова: цинк-нікель, фазовий склад, анодна вольтамперометрія, гранична густина струму, аміакатно-гліцинатний електроліт.

Методом анодной вольтамперометрии исследован фазовый состав сплава цинк-никель, осаждаемого из низкоконцентрированного слабощелочного полилигандного аммиакатно-глицинатного электролита. Выявлено, что в покрытиях, полученных в условиях потенциодинамического и потенциостатического осаждения при плотностях тока выше предельной (при потенциалах отрицательнее $-1,4$ В), значительно увеличивается вклад фазы, обогащенной никелем. С ростом толщины пленок сплава наблюдается некоторый рост содержания фаз при потенциалах начала катодной ветви вольтамперных зависимостей и более существенный – при потенциале начала предельного тока. Покрытие, осажденное при $-1,45$ В, содержит менее 2 % фазы, обогащенной цинком.

Ключевые слова: цинк-никель, фазовый состав, анодная вольтамперометрия, предельная плотность тока, аммиакатно-глицинатный электролит.

Phase composition of zinc-nickel alloy electrodeposited from a low-concentrated weakly alkaline polyligand ammonia-glycinate electrolyte is studied. Alloy coatings of different thicknesses were obtained under cyclic voltamperometry (CVA) by scanning the potential to a given potential border in the cathode direction, and also with a potential delay at the cathode branch and in potentiostatic conditions. The phase composition of the alloys was determined by the method of anodic voltammetry in the same electrolyte. It was found that under conditions of CVA (when thin layers of the alloy were deposited), phases enriched with nickel appear at scanning potentials below -1.5 V. As the thickness of the films electrodeposited at the potential delay at the beginning of the cathodic branch of the CVA increases, a certain increase in the content of these phases is observed. At the over-limited current densities, which correspond to potential values below 1.3 V, the contribution of the phase enriched with nickel increases significantly. With increasing thickness of the alloy films, a certain increase in the phase content at the potentials of the onset of the cathode branch of the current-voltage dependences is observed, and a more significant one at the potential of the beginning of the limiting current. The coating deposited at -1.45 V contains less than 2 % of the phase enriched with zinc.

Keywords: zinc-nickel, phase composition, anodic voltammetry, limited current density, ammonia-glycinate electrolyte.

Вступ. Одним з найбільш розповсюджених електролітичних сплавів на основі нікелю є сплав цинк-нікель. Цинк-нікелеві покриття застосовують в якості покриттів з високими захисними властивостями, як підшар на сталевих деталях перед нанесенням хром-нікелевих покриттів, для нанесення на відповідальні деталі замість кадмієвих і на високоміцні сталі при дотриманні спеціальних вимог до механічних властивостей. Покриття сплавом Ni-Zn («чорний нікель»), який крім металевих складових містить гідроксиди і сульфід, застосовують для збільшення здатності поверхні до поглинання світла в оптичній промисловості.

При включенні у шар цинку нікель змінює його структуру [1]. Більшість фізичних і хімічних властивостей гальванічних покриттів є структурно чутливими. Найважливішим параметром структури, що визначає основні функціональні властивості сплавів, є фазовий склад. Так, покриття із Zn-Ni сплавів, які містять, як правило, 8 – 17 % Ni та складаються лише з

γ -фази, мають найкращий баланс між бар'єрними й анодними властивостями: залишаючись анодними стосовно сталевих виробів у корозійних середовищах, характеризуються більш високою корозійною стійкістю, ніж цинкові. Найбільш корозійностійкими виявилися покриття сплавом, що містять 25 – 28 % нікелю. Однак вони мають стаціонарний потенціал на 400 мВ позитивніший за цинк, тобто є катодними по відношенню до вуглецевої сталі.

Структурні характеристики гальванічних покриттів сплавами (фазовий склад, текстура, форма і розмір кристалітів, дефектність кристалічної ґратки тощо) залежать від багатьох факторів, які пов'язані з кількісним вмістом компонентів у сплавах, і визначаються складом робочих електролітів, природою основи й умовами проведення осадження (значеннями густини струму і потенціалу, температурою електроліту, режимом перемішування). Для осадження цинк-нікелевих покриттів в промисловості використовують аміакатний електроліт [2 – 4], в сульфатний електроліт

пропонують вводити гліцин [5], який у складі полілігандного електроліту застосовують і у лужному середовищі [6]. Для осадження сплаву використовують також низько концентровані електроліти [7].

Мета роботи – виявити фазовий склад сплаву цинк-нікель, що осаджують з низько концентрованого слабколужного полілігандного аміакатно-гліцинатного електроліту [8, 9] в умовах надграничних густин струму.

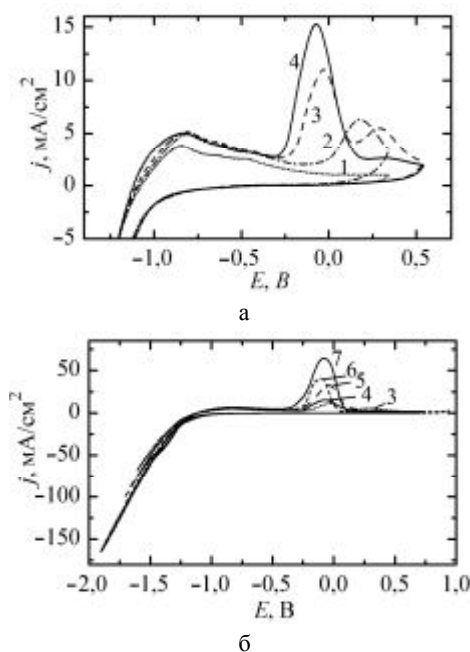
Методика досліджень. Кінетику катодних та анодних процесів вивчали в аміакатно-гліцинатному електроліті [8, 9] шляхом аналізу вольтамперограм, отриманих на платиновому електроді.

Циклічні вольтамперограми і хроноамперограми отримували в триелектродній комірці за допомогою потенціостату ПИ-50.1. Всі розчини готували з реактивів марки «х.ч.» і «ч.д.а.» на дистильованій воді. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний. Значення потенціалів електродів наведено по відношенню до цього електроду. Вольтамперограми знімали зі швидкістю розгортки потенціалу 50 мВ/с.

Результати досліджень. Розгортку потенціалу при отриманні циклічних вольтамперограм починали в катодному напрямку, поступово збільшували границю сканування потенціалу від $E = -1,3$ В до більш негативних значень (рис. 1). Після катодної гілки, обмеженої потенціалом $E = -1,3$ В, осаджене покриття розчиняється, в основному, у вигляді декількох піків, які відповідають розчиненню більш електронегативного цинку і фаз, збагачених цинком (рис. 1а). Після сканування потенціалів до $E = -1,5$ В на анодній гілці з'являється пік при $E = 0,24$ В розчинення фази, збагаченої нікелем. Лише невеликий зсув межі потенціалів в негативну сторону призводить до осадження покриття, що містить у своєму складі 2 фази, збагачених нікелем. Оскільки перший пік мав місце при більш позитивному потенціалі, ймовірно, він відповідає розчиненню фази, більшою мірою збагаченої за нікелем, ніж другий пік, розташований при менш позитивному потенціалі. Можливо, це α -фаза твердого розчину цинку в нікелі та β -фаза інтерметаліду Zn-Ni, відповідно.

Дамо назву фазі, що відповідає першому піку – «фаза 1, збагачена нікелем», а фазі, що відповідає другому піку – «фаза 2, збагачена нікелем». Кількість фаз, збагачених цинком, в покритті залишається при цьому постійною, що говорить, ймовірно, про наявність граничного катодного струму за іонами цинку. Після катодної межі $-1,6$ В у покритті, крім фаз, збагачених цинком, залишається одна фаза 2, збагачена нікелем, пік розчинення якої знаходиться при $E = -0,1$ В. При подальшому просуванні катодної межі сканування потенціалів майже до $E = -2$ В у покритті

не змінюється кількість фаз, збагачених цинком, але значно зростає пік розчинення фази 2, збагаченої нікелем (рис. 1б).



Цифри на рисунках – номери циклів. Катодна границя сканування, В: 1 – $(-1,3)$; 2 – $(-1,5)$; 3 – $(-1,55)$; 4 – $(-1,6)$; 5 – $(-1,7)$; 6 – $(-1,75)$; 7 – $(-1,9)$.

Рис. 1 – Циклічні вольтамперні залежності на платині в аміакатно-гліцинатному електроліті для осадження сплаву цинк-нікель

Для виявлення фазового складу покриттів, отриманих в широкому діапазоні катодних потенціалів, осаджували покриття в потенціостатичному режимі, а знімали покриття анодно в потенціодинамічному режимі. Покриття осаджували при різних потенціалах та різних відрізках часу.

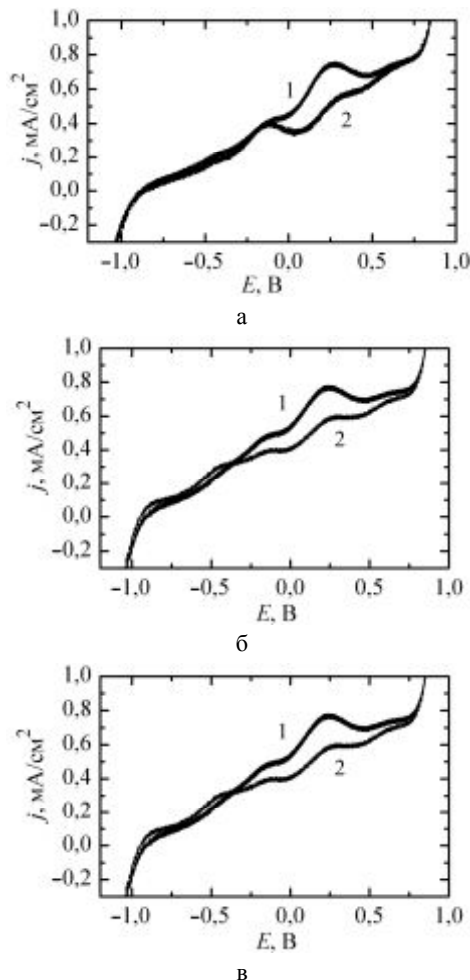
На рисунку 2, а представлені анодні хроновольтамперограми розчинення плівок різної товщини, які осаджені при потенціалі початку катодної гілки вольтамперних залежностей, $E = -1,1$ В. Порівнюючи їх, можна відмітити, що при збільшенні часу осадження в покритті зростає вміст фази 1, збагаченої нікелем.

Після затримки потенціалу при $E = -1,2$ В з ростом товщини в покритті зростає вміст і фази 1, і фази 2, збагачених нікелем (рис. 2б).

При подальшому збільшенні абсолютної величини потенціалу затримки в область граничного струму, до $-1,35$ В, в покритті значно зростає доля фази 2, збагаченої нікелем (рис. 2в, кр. 1 і 2).

Після зупинки анодної вольтамперограми до області потенціалів розчинення фаз, збагачених нікелем (кр. 3), покриття мають стаціонарний потенціал, більш

позитивний у порівнянні з початковим потенціалом покриття.



Час осадження, с: 1 – 50; 2 – 20.

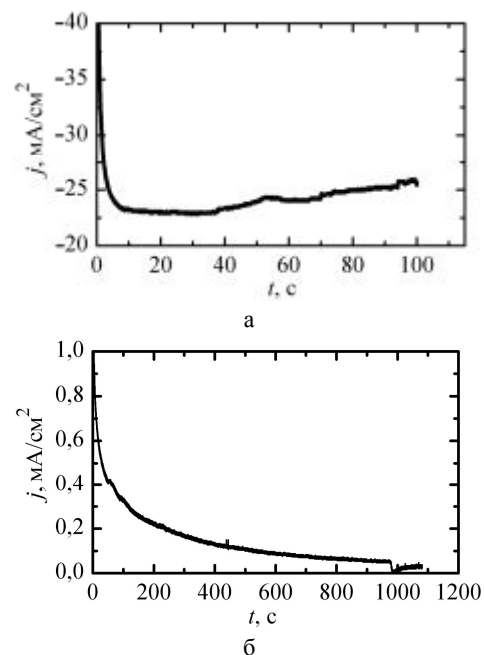
Рис. 2 – Анодні вольтамперограми розчинення покриттів різної товщини, що осаджені при потенціалі, В: а – (–1,1); б – (–1,2); в – (–1,35). Залежність 3 на рисунку 2в – повторна вольтамперограма після зупинки вольтамперограм 1 в при –0,2 В.

Однак стаціонарний потенціал покриття залишається достатньо негативним, з покриття при повторному скануванні ще розчиняється фаза, збагачена цинком, потім – нікелем.

Покриття, осаджене в потенціостатичних умовах, наприклад, при потенціалі $E = -1,45$ В (рис. 3а), що відповідає надграничному струму, розчиняли також в потенціостатичних умовах при потенціалі $E = -0,8$ В (рис. 3б). На осадження покриття затрачено кількість електрики 2,76 Кл, а на розчинення цинку з фаз, збагачених цинком – 0,16 Кл.

Оскільки анодний струм при потенціалі $E = -0,8$ В знизився практично до нуля, можна зробити висновок, що при надграничному катодному струмі, з урахуванням виходу за струмом, покриття міс-

ить менш за 2 % фази, збагаченої цинком. Збагачене нікелем покриття, що залишилося на платині, має гарну адгезію до поверхні основи.



Потенціал осадження –1,45 В.

Потенціал розчинення –0,8 В.

Рис. 3 – Хроноамперограми: а – осадження; б – розчинення покриття сплавом.

Висновки.

В слабко лужному аміакатно-гліцинатному електроліті для осадження цинк-нікелевого сплаву в умовах циклічних вольтамперних залежностей, тобто, в тонкому шарі, після катодного граничного струму, при потенціалах нижче за –1,5 В, з'являються фази, збагачені нікелем.

З ростом товщини плівок сплаву спостерігається деякий зріст вмісту цих фаз при потенціалах початку катодної гілки вольтамперних залежностей і більш суттєвий – при потенціалі начала граничного струму.

В покриттях, які осаджені при надграничних густинах струму, що відповідають потенціалам нижчим за –1,4 В, вже значно збільшується внесок фази 2, збагаченої нікелем. Покриття, осаджене при –1,45 В, містить менш за 2 % фази, збагаченої цинком.

Список літератури

1. Гусев М. С. Кинетические закономерности электроосаждения сплавов и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, полученных из малоконцентрированных кислых электролитов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Гусев Михаил Станиславович. – Саратов, 2008. – 149 с.
2. Наливайко Е. В. Закономерности электрохимического соосаждения цинка и никеля в сплав в хлораммонийных электролитах и технологические рекомендации: дис. ... канд. техн. наук:

- 05.17.03 / Наливайко Елена Витальевна. – Новочеркасск, 2012. – 117 с.
3. Наливайко Е. В. Интенсификация электроосаждения сплава цинк-никель из аммонийного электролита / Е. В. Наливайко, И. Г. Бобрикова, В. Н. Селиванов // Инженерный вестник Дона. – 2012. – № 3. – С. 227 – 230.
 4. Черная Е. В. Закономерности электроосаждения сплава цинк-никель в аммиачных электролитах / Е. В. Черная, И. Г. Бобрикова // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2011. – № 5. – С. 112 – 115.
 5. Ченцова Е. В. Влияние режима осаждения на формирование осадков цинк-никель в сульфатно-глицинатном растворе / Е. В. Ченцова, М. С. Бочаров // Покрытия и обработка поверхности: 9-й междунар. конф., 28 фев.-1 мар. 2012 г.: тезисы докл. – М.: РХТУ, 2012. – С. 129 – 130.
 6. Цыбульская Л. С. Особенности электрохимического осаждения покрытий цинк-никель из щелочных растворов / Л. С. Цыбульская, Т. В. Гаевская, О. Г. Пуrowsкая // Вестник БГУ. – Серия 2. – 2008. – № 1. – С. 13 – 18.
 7. Гусев М. С. Электроосаждение сплава цинк-никель из малоконцентрированного хлористого электролита / М. С. Гусев, Н. Д. Соловьева // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: I междунар. науч. конф., 23-27 июня 2008 г.: тезисы докл. – Плещ: ИГХТУ, 2008. – С. 23.
 8. Анодные розчинения тонких плівок сплаву Zn-Ni в аміачно-гліцинатному розчині / [Л. В. Трубінова, В. М. Артеменко, А. В. Кулик, А. О. Майзеліс] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 59. – С. 134 – 138.
 9. Корозійна стійкість покриттів сплавом цинк-нікель, осаджених з амонійно-гліцинатного електроліту / [Л. В. Трубінова, В. М. Артеменко, А. В. Кулик, А. О. Майзеліс] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2011. – № 32. – С. 14 – 18.
 - [Intensification of electrodeposition of zinc-nickel alloy from ammonium electrolyte] // Inzhenernyj vestnik Dona [The Engineering Bulletin of Don], Rostov-on-Don, Severo-Kavkazskij nauchnyj centr vysshej shkoly Juzhnogo federal'nogo universiteta Publ., 2012, No 3, pp. 227 – 230.
 4. Chernaja E. V., Bobrikova I. G. Zakonomernosti jelektoosazhdenija splava cink-nikel' v ammiakatnyh jelektrolitah [Regularities of zinc-nickel alloy electrodeposition from ammonia electrolytes] // Izvestija vuzov. Severo-Kavkazskij region. Tehnicheskie nauki [Bulletin of high schools. North-Caucasian region. Technical science], Novocherkassk, SRSPU (NPI) im. M. I. Platova Publ., 2011, No 5, pp. 112 – 115.
 5. Chencova E. V., Bocharov M. S. Vlijanie rezhima osazhdenija na formirovanie osadkov cink-nikel' v sul'fatno-glicinatnom rastvore [Effect of the deposition regime on the formation of zinc-nickel coatings in sulfate-glycinate solution]. Pokrytija i obrabotka poverhnosti. Tezisy dokladov 9-j mezhdunarodnoj konferencii 28 Feb.-1 March, 2012 g., Moskva, Rossija [Coatings and Surface Treatment. Theses of the reports of the 9-th international conference (28 Feb.-1 March, 2012, Moscow, Russia)]. – Moscow, RHTU Publ., 2012, pp. 129 – 130.
 6. Cybul'skaja L. S., Gaevskaja T. V., Purovskaja O. G. Osobennosti jelektohimicheskogo osazhdenija pokrytij cink-nikel' iz shhelochnyh rastvorov [Features of electrochemical deposition of zinc-nickel coatings from alkaline solutions] / Vestnik BGU. Serija 2 [Bulletin of BGU. Series 2], Minsk, BGU Publ., 2008, No 1, pp. 13 – 18.
 7. Gusev M. S., Solov'eva N. D. Jelektroosazhdenie splava cink-nikel' iz malokoncentrirannogo hloristogo jelektrolita [Electrodeposition of zinc-nickel alloy from low-concentrated electrolyte chloride]. Sovremennye metody v teoreticheskoy i jeksperimental'noj jelektohimii. Tezisy dokladov I-j mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii (23-27 June 2008 g., Ples, Rossija) [Modern methods in theoretical and experimental electrochemistry. Abstracts of the I-th Int. Sci. Conf. (23-27 June 2008, Ples, Russia)]. – Ples, INChTU Publ., 2008, p. 23.
 8. Trubnikova L. V., Artemenko V. M., Kulik A. V., Maizelis A. A. Anodne rozchynennja tonkyh plivok splavu Zn-Ni v amiacno-glicynatnomu rozchyni [Anodic dissolution of thin films of Zn-Ni alloy in ammonia-glucanate solution]. Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of the National Technical University "KhPI"], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2012, No 59, pp. 134 – 138.
 9. Trubnikova L. V., Artemenko V. M., Kulik A. V., Maizelis A. A. Korozijna stijkist' pokryttiv splavom cynk-nikel', osazhzenyh z amonijno-glicynatnogo elektrolitu [Corrosion resistance of zinc-nickel alloy coatings deposited from ammonium-glycinate electrolyte] / Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of the National Technical University "KhPI"], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2011, No 32, pp. 14 – 18.

References (transliterated)

Надійшла (received) XX.XX.2017

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Властивості покриттів сплавом цинк-нікель, осаджених при надграничних густинах струму / А. О. Майзеліс, В. М. Артеменко, А. І. Любімов // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічні технології та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 49 (1270). – С. 49 – 53. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Свойства покрытий сплавом цинк-никель, осажденных при сверхпредельных плотностях тока / А. А. Майзеліс, В. М. Артеменко, А. И. Любімов // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічні технології та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 49 (1270). – С. 49 – 53. – Библиогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Properties of Zn-Ni alloy coatings, deposited under over-limited current density / A. A. Maizelis, V. M. Artemenko, A. I. Lubimov // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, chemical technologies and ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2017. – No. 49 (1270). – P. 49 – 53. – Bibliogr.: 9. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Майзеліс Антоніна Олександрівна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри технічної електрохімії; тел.: (066) 93-98-911; e-mail: a.maizelis@gmail.com

Майзеліс Антонина Александровна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший научный сотрудник кафедры технической электрохимии; тел.: (066) 93-98-911; e-mail: a.maizelis@gmail.com

Maizelis Antonina Aleksandrovna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Senior Research Officer at the Department of Technical Electrochemistry; tel.: (066) 93-98-911; e-mail: a.maizelis@gmail.com

Артеменко Валентина Мефодіївна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; тел.: (067) 29-76-712; e-mail: artemenko.postbox@gmail.com

Артеменко Валентина Мефодиевна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры технической электрохимии; тел.: (067) 29-76-712; e-mail: artemenko.postbox@gmail.com

Artemenko Valentina Mefodievna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Associate Professor at the Department of Technical Electrochemistry; tel.: (067) 29-76-712; e-mail: artemenko.postbox@gmail.com

Любимов Андрій Ігорович – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», магістрант кафедри технічної електрохімії; тел.: (099) 00-91-030; e-mail: AndreyLubimov2018@gmail.com

Любимов Андрей Игоревич – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», магистрант кафедры технической электрохимии; тел.: (099) 00-91-030; e-mail: AndreyLubimov2018@gmail.com

Lubimov Andrei Igorevich – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Graduate Student at the Department of Technical Electrochemistry; tel.: (099) 00-91-030; e-mail: AndreyLubimov2018@gmail.com

УДК 544

О. В. КРАВЧЕНКО, Р. А. ПАНТЕЛЕЙМОНОВ, К. Д. ПЕРШИНА**ТЕРМОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА САМОРОЗІГРІВАЮЧИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПІРОЛІЗНОГО ЗАЛІЗА В ПРИСУТНОСТІ БАГАТОАТОМНИХ СПИРТІВ**

В роботі представлені експериментальні дані, основані на фізико-хімічних і термічних випробуваннях саморозігріваючих систем на основі піролізного заліза. Проведено дослідження впливу добавок гліцерину і пропіленгліколю на кінетику, ефективність нагріву і теплопередачі цих систем. На основі аналізу ефективності тепловіддачі і кінетики нагріву, обумовлених природою спирту і розведенням, встановлено вплив кількості OH^- груп в молекулі спирту на формування областей локального розігріву. Показано, що однією із умов для локального розігріву в місці контакту розчину з порошком заліза є підвищення концентрації протонів. Отримані результати можна використовувати в термогальванічних елементах на основі заліза для стабілізації тангенціального градієнту температури.

Ключові слова: саморозігрів; піроліз заліза; гліцерин; пропіленгліколь; термогальванічний елемент.

В работе представлены экспериментальные данные, основанные на физико-химических и термических испытаниях саморазогревающихся систем на основе пиролизного железа. Проведены исследования влияния добавок глицерина и пропиленгликоля на кинетику, эффективность нагрева и теплопередачи этих систем. На основе эффективности теплоотдачи и кинетики нагрева, обусловленных природой спирта и разведением, установлено влияние количества OH^- групп в молекуле спирта на формирование областей локального разогрева. Показано, что одним из условий для локального разогрева в месте контакта раствора с порошком железа является повышение концентрации протонов. Полученные результаты можно использовать в термогальванических элементах на основе железа для стабилизации тангенциального градиента температуры.

Ключевые слова: саморазогрев, пиролиз железа, глицерин, пропиленгликоль, термогальванический элемент.

Polyhydric alcohols, in particular glycerol, ethylene glycol and propylene glycol are widely used as the basis of liquids for convective heat transfer systems. In the last decades, systems based on polyhydric alcohols began to use to increase the coefficient of convective heat transfer in composite liquids containing dispersed solid-phase additives (SiO_2 , Al_2O_3 , CuO , metal powders, etc.). Iron and its oxides occupy a special place in additive series due to their ability to self-heating, magnetic and semiconductor properties, which forming conditions for non-adiabatic processes and initiate structural evolution of the iron compounds during heating. Also the nature of polyhydric alcohols and the concentration changes influence on the kinetic parameters of the exothermic reactions. In this situation the convective heat transfer is required condition of the efficiency work of self-heating systems based on pyrolysis iron. The following materials were used for making the samples: iron powder, expanded vermiculite with a thermal conductivity of 0.05 W/m·K, activated carbon, crystalline sodium chloride, carbamide, glycerin, propylene glycol. Samples temperatures were measured by contact thermometer WT-1, in the temperature range of $-50 \dots +300^\circ\text{C}$ (error of 0.01°C). Experiment was carried out in air. Measurement was stopped at constant ambient temperature setting. The area of the contact with the heated surface was $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. An analysis of the experimental results revealed the correlation between the values of the convective heat transfer coefficient (h_c), thermal conductivity and heat capacity of the water-alcohol mixture by the dilution of alcohol solutions. The experimental data has shown that water is the initiator of an exothermic reaction. Glycerol unlike propylene glycol has no significant effect on the efficiency of the exothermic reaction. The change in the nature of the alcohol molecule, which is characterized by an increasing of number of hydroxyl groups, monotonically decreases with values of the pH of its aqueous solution. The relatively low pH values of propylene glycol solutions accelerate the corrosion of iron in presence of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions. In this case heat transfer is increased by 1.5 times relative to the test system. Such behavior forms the conditions for local heating at the point of contact of the solution with iron powder. So propylene glycol additives can be used in iron-based thermal metal elements to stabilize the tangential temperature gradient. The obtained results can be used in iron-based thermogalvanic elements to stabilize the tangential temperature gradient and generation of the areas with supplementary concentration gradients.

Keywords: self-heating; pyrolysis iron; glycerin; propylene glycol; thermo-galvanic element.

Вступ. Багатоатомні спирти, зокрема гліцерин, етиленгліколь і пропіленгліколь широко використовуються в якості основи рідин в системах конвективної теплопередачі [1]. Зазвичай етиленгліколь або пропіленгліколь, змішаний з водою в різних пропорціях, використовують для зниження температури замерзання теплоносія [2]. Однак, останнім десятиліттям, системи на основі багатоатомних спиртів стали використовуватися в композитних рідинах, що містять дисперговані твердофазні домішки (SiO_2 , Al_2O_3 , CuO , металеві порошки та ін.) для збільшення коефіцієнта конвективної теплопередачі. Введення незначних кількостей таких домішок від 0,3 об. % до 3 об. % здатне збільшити

теплопровідність рідини від 40 % до 75 % [1, 3 – 5]. Залізо і його оксиди займають особливе місце, оскільки вони не тільки мають здатність до саморозігріву, але і мають магнітні й напівпровідникові властивості, що обумовлюють появу в них неадіабатичних процесів при нагріванні і ініціацію структурної еволюції сполук заліза [6 – 8]. Наявність подібних властивостей, зумовлює їх електрохімічну активність за присутності редокс пар і границі контакту оксидів заліза з різним ступенем окислення і типом провідності [9, 10]. Але, в разі електрохімічної системи, співвідношення багатоатомних спиртів щодо металеві і метал оксидної фаз мають суттєві відмінності:

спирти повинні бути домішками, а не основними компонентами системи, які покращують конвективну тепловіддачу і підвищують ефективність роботи системи в цілому за рахунок утворення кислот Бренстеда-Лоурі [11, 12].

Таким чином, вплив малих домішок багатоатомних спиртів на термохімічну активність і зміна коефіцієнта конвективної тепловіддачі систем на основі заліза і його оксидів є необхідним фактором, який дозволяє підвищити термічну ефективність не тільки саморозігріваючих систем, але й отримати необхідні параметри для створення більш ефективних електрохімічних пристроїв для перетворення енергії.

Мета роботи. Метою цієї роботи є дослідження впливу природи багатоатомного спирту і зміни їх концентрації на кінетичні параметри екзотермічної реакції і коефіцієнти конвективної тепловіддачі саморозігріваючих систем на основі піролізного заліза.

Методика експерименту. Для виготовлення зразків використовувалися наступні матеріали: порошок

залізний марки ПЖР 3.200.28-30 з насипною щільністю від $2,7 \pm 0,2 \text{ г/см}^3$ Україна (табл. 1), спучений вермикуліт Каменномогільного родовища України з теплопровідністю $0,05 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ (табл. 2), активоване вугілля БАУ-А, кристалічний хлорид натрію, Україна (хч), карбамід U5128 Sigma-Aldrich (99,0 – 100,5 %), гліцерин G9012-100ML Sigma-Aldrich, пропіленгліколь P4347-500ML Sigma-Aldrich.

Компоненти змішували в співвідношеннях, зазначених в таблиці 3, в двох режимах: з перемішуванням компонентів суміші (+) та без перемішування компонентів суміші (–).

Для вимірювання температури використовувався контактний термометр WT-1 з температурним діапазоном $-50 \div +300 \text{ }^\circ\text{C}$ та похибкою $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$. Експеримент проводився в об'ємі зразка на повітрі. Вимірювання зупинялось при встановленні постійної температури навколишнього середовища. Площа контакту з нагрітою поверхнею становила $2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.

Таблиця 1 – Хімічний склад вермикуліту, мас. %

SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	H ₂ O	TiO ₂
43,0 ± 5	21,0 ± 3	15,0 ± 2,5	7,4 ± 5	6,8 ± 4,5	8,2 ± 3,5	1,5 ± 0,02
Cr ₂ O ₃	MnO ₂	CaO	FeO	Na ₂ O	Cl	S
0,3 ± 0,02	0,2 ± 0,03	0,9 ± 0,05	0,8 ± 0,2	0,3 ± 0,08	0,2 ± 0,05	0,07 ± 0,0003

Таблиця 2 – Масова частка домішок в порошковому залізі, мас. %

C	Si	Mn	S	P	O
0,05	0,08	0,20	0,02	0,02	0,5

Розрахунок коефіцієнта конвективної тепловіддачі проводили з використанням рівнянь:

$$q = h_c A (T_s - T_a), \quad (1)$$

$$h_c = q C_p / A (T_s - T_a), \quad (2)$$

де q – швидкість віддачі тепла в одиницю часу ($\text{Вт/град}\cdot\text{хв.}$), A – площа поверхні (м^2), T_s – температура поверхні ($^\circ\text{C}$), T_a – температура повітря ($^\circ\text{C}$), C_p – питома теплоємність $\text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$, h_c – коефіцієнт конвективної тепловіддачі.

Визначення фактору рН водно-спиртових сумішей проводилося з використанням лабораторного іоніміра И-160 М, хлорид-срібного (ЕВЛ-1МЗ.1) і скляного (ЕС-1) електродів.

Таблиця 3 – Склад досліджуваних зразків

№ зразка	Fe, %	Вермикуліт, %	Активоване вугілля, %	NaCl, %	CO(NH ₂) ₂ , %	C ₃ H ₈ O ₂ , %	C ₃ H ₈ O ₃ , %	H ₂ O, %	Режим
1	19	28	19	1	4	11	–	18	+
2	19	28	19	1	4	10	–	19	–
3	19	28	19	1	4	9	–	20	+
4	19	28	19	1	4	8	–	21	–
5	19	28	19	1	4	7	–	22	+
6	17	25	17	1	4	–	19	17	–
7	17	26	17	1	4	–	7	18	+

Результати та їх обговорення. Вивчення термічної активності сумішей (табл. 3) встановило залеж-

ність коефіцієнта конвективної тепловіддачі від концентрації і природи багатоатомного спирту (табл. 4).

Аналіз результатів експерименту виявив наявність кореляції значень h_c , теплопровідності і теплоємності водно-спиртової суміші від розведення розчинів спиртів. При зниженні концентрації $C_3H_8O_2$ до 8 об. % спостерігається монотонне підвищення цих параметрів. Максимальні значення коефіцієнта теплопередачі в 2 рази перевищують значення зразка без добавок спиртів. Однак, після подальшого розведення коефіцієнт конвективної теплопередачі починає знижуватися. У разі $C_3H_8O_3$ ефект розведення виражений слабо.

Кінетичні дослідження зразків підтвердили наявність залежності швидкості теплопередачі від розведення, а також встановили складний характер кінетики

тепловіддачі зі зниженням концентрації спиртів, що характеризує появою двох і більше максимумів (рис. 1, 2). Наявність двох піків (зразки з гліцерином) зазвичай характерно для систем з участю ініціатора екзотермічної реакції, в якості якого часто виступає вода [13]. Підвищення кількості піків (зразка з пропіленгліколем) вказує на можливість формування локальних просторово розділених областей екзотермічної реакції, які ускладнюють дифузійний масоперенос окиснювача [14]. Отже, ефект розведення обумовлений підвищенням кількості води (табл. 3), яка ініціює екзотермічну реакцію, а пропіленгліколь обмежує області реалізації реакції.

Таблиця 4 – Залежність ефективності тепловіддачі від концентрації і природи багатоатомного спирту.

Спирт	w[спирту], %	Час досягнення max температури, хв	Час утримання max температури, хв	Коефіцієнт конвективної теплопередачі, h	Ср водно-спиртової суміші $kДж/(кг \cdot K)$	Теплопровідність водно-спиртової суміші $Вт/(м \cdot K)$
$C_3H_8O_2$	11	0	0	1858	3,58	0,394
$C_3H_8O_2$	10	2	4	4108	3,62	–
$C_3H_8O_2$	9	3	6	5506	3,77	–
$C_3H_8O_2$	8	3	3	5946	3,95	–
$C_3H_8O_2$	7	8	5	5538	3,98	–
$C_3H_8O_3$	19	2	3	2704	2,47	0,279
$C_3H_8O_3$	17	2	5	3084	2,53	–
без спирту	0	8	12	2880	–	–

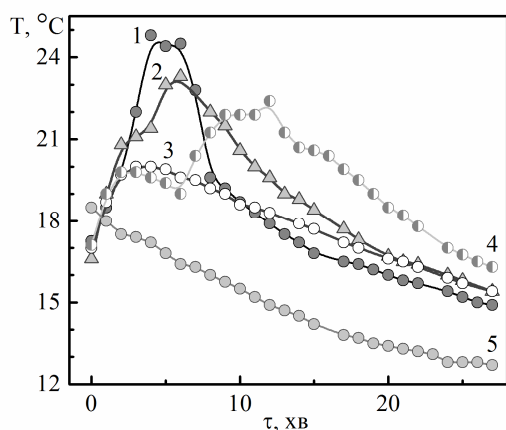


Рис. 1 – Кінетичні криві тепловіддачі в системі з пропіленгліколем: 1 – зразок № 4; 2 – зразок № 3; 3 – зразок № 2; 4 – зразок № 5; 5 – зразок № 1.

Детальний аналіз термічної поведінки пропіленгліколю встановив локалізацію термічної реакції в області концентрацій 7 – 9 мас. %, з максимумом в області 8 % (рис. 3, 4), що обумовлено двома факторами: 1 – здатністю утворювати двошарові комплекси або мономолекулярний шар на поверхні вермикуліта [15, 16]; 2 – здатність змінювати рН в результаті протолізу води [17].

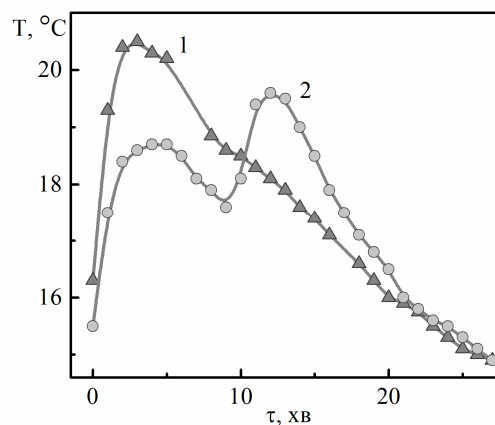


Рис. 2 – Кінетичні криві тепловіддачі в системі з гліцерином: 1 – зразок № 6; 2 – зразок № 7.

Експериментально зафіксована зміна рН водних розчинів гліцерину і пропіленгліколю, що підтверджує зниження рН в результаті взаємодії спиртів з водою (рис. 5). Виявлено, що розчини пропіленгліколю мають більш кисле середовище, ніж розчини гліцерину і з розведенням кислотність середовища монотонно знижується, а в розчинах гліцерину починаючи з концентрації 15 мас. % рН залишається незмінною.

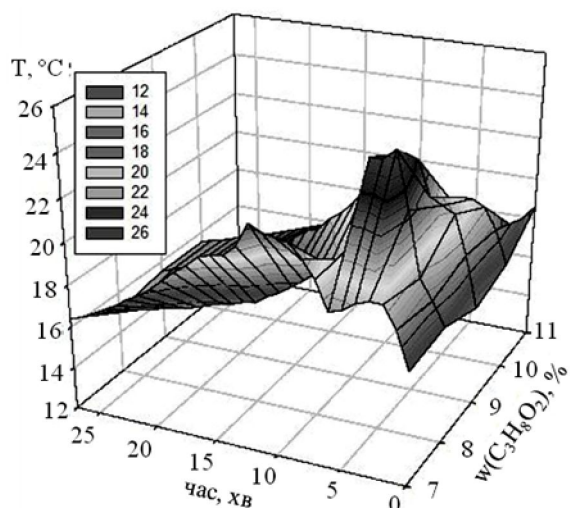


Рис. 3 – Залежність впливу концентрації пропіленгліколю на кінетичні властивості суміші (3d вид).

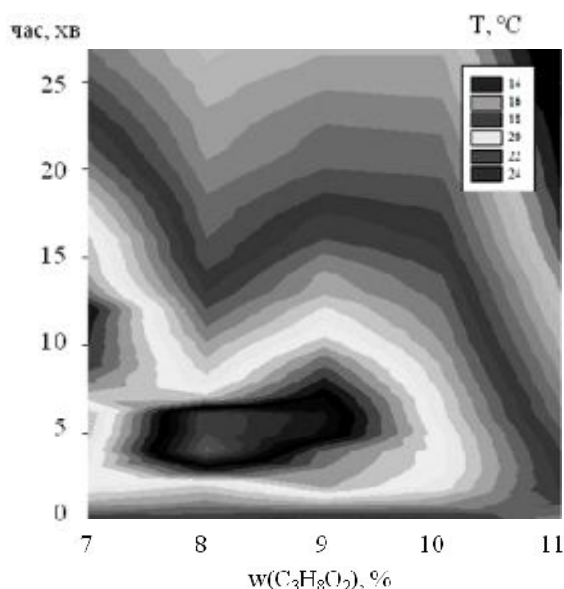


Рис. 4 – Контурна діаграма залежності впливу концентрації пропіленгліколю на кінетичні властивості суміші.

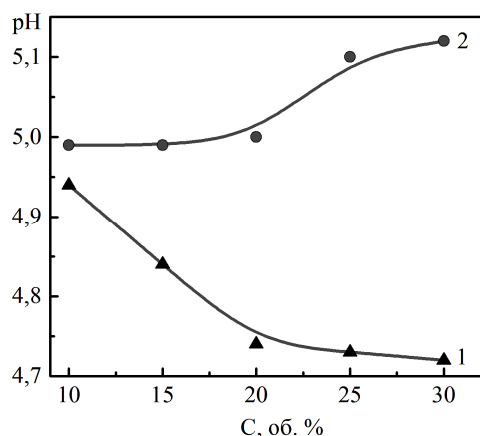


Рис. 5 – Кислотність водних розчинів: 1 – пропіленгліколю; 2 – гліцерина.

Таким чином, підвищення концентрації іонів водню є визначальним фактором появи локальних облас-

тей в системах з пропіленгліколем, пов'язаних з прискоренням корозії заліза при одночасній присутності іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} і продуктів окислення пропіленгліколю на повітрі (гліколеву і мурашину кислоти).

В цьому випадку спостерігається підвищення тепловиділення в 3 рази [18]. Отже, застосування пропіленгліколю як незначних добавок створює умови для локального розігріву в місці контакту розчину з порошком заліза і формування тангенціального градієнта температури [19].

Висновки.

Дослідження впливу домішок багатоатомних спиртів в саморозігріваючій системі на основі піролізного заліза встановили залежність ефективності тепловіддачі і кінетики нагріву від природи спирту і розведення.

Аналіз експериментальних даних показав, що вода є ініціатором екзотермічної реакції, а гліцерин на відміну від пропіленгліколю надає незначний вплив на ефективність протікання екзотермічної реакції.

Зміна природи спирту, яке характеризується збільшенням кількості гідроксильних груп в молекулі, монотонно знижує значення рН його водного розчину.

Відносно низькі значення рН розчинів пропіленгліколю пришвидшують корозію заліза при одночасній присутності іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} з підвищенням ефективності тепловиділення в 2 рази відносно тестової системи, і формує умови для локального розігріву в місці контакту розчину з порошком заліза.

Домішки пропіленгліколю можна використовувати в термогальванічних елементах на основі заліза для стабілізації тангенціального градієнта температури.

Список літератури

1. Wang X. Q., Mujumdar A. S. Heat transfer characteristics of nanofluids: a review. *International Journal of Thermal Sciences*, 2007, Vol. 46, pp. 1 – 19.
2. McQuiston F. C., Parker J. D., Spitler J. D. *Heating, Ventilating, and Air Conditioning. Analysis and Design*. New York.: John Wiley & Sons Inc., 2005, 641 p.
3. Pak C., Cho Y. L. Hydrodynamics and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles. *Experimental Heat Transfer*, 1998, Vol. 11, pp. 151 – 170.
4. Namburu P. K., Kulkarni D. P., Dandekar A., and Das D. K. Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids. *Micro & Nano Letters*, 2007, Vol. 2, Iss. 3, pp. 67 – 71.
5. Kwak K., Kim C. Viscosity and thermal conductivity of copper oxide nanofluid dispersed in ethylene glycol. *Korea-Aust. Rheol. J.* 2005, Vol. 17, Iss. 2, pp. 35 – 40.
6. Garimella S. V., Fleischer A. S., Murthy J. Y. et al. Thermal challenges in next-generation electronic systems. *IEEE Transactions on components and packaging technologies*, 2008, Vol. 31, Iss. 4, pp. 801 – 815.

7. Lahiri B. B., Surojit R., and John Ph. Uncertainties in the estimation of specific absorption rate during radiofrequency alternating magnetic field induced non-adiabatic heating of ferrofluids. *J. Physics D: Appl. Physics*, 2017, Vol. 50, Iss. 45, P. 455005
8. Aguiló-Aguayo N., Liu Zh., Bertran E., and Yang J. Thermal-induced structural evolution of carbon-encapsulated iron nanoparticles generated by two different methods. *J. Phys. Chem*, 2013, Vol. 117, Iss. 37, pp. 19167–19174. DOI: 10.1021/jp4025552
9. Hardee K. I., Bard A. Semiconductor electrodes X. Photoelectrochemical behavior of several polycrystalline metal oxide electrodes in aqueous solutions. *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*, 1977, pp. 215 – 225.
10. Tannhauser D. S. Conductivity in iron oxides. *J. Physics and Chem. Solids*, 1962, Vol. 23, pp. 25 – 34. DOI: 10.1016/0022-3697(62)90053-7
11. Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries. *Nature*, 2008, Vol. 451, pp. 652 – 657. DOI:10.1038/451652a
12. Sundar L. S., M. K. Singh, Sousa A. C. M. Thermal conductivity of ethylene glycol and water mixture based Fe₃O₄ nanofluid. *Inter. Communications in Heat and Mass Transfer*, 2013, Vol. 49, pp. 17 – 24. DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.08.026
13. Astankova A. P., Godymchuk A. Yu., Gromov A. A., and Il'in A. P. The kinetics of self-heating in the reaction between aluminum nanopowder and liquid water. *Russ. J. Physical Chem*. 2008, Vol. 82, Iss. 11, pp. 1913 – 1920.
14. Nordon P. A model for the self-heating reaction of coal and char. *Fuel*, 1979, Vol. 58, Iss. 6, pp. 456 – 464.
15. Brindley G. W. Ethylene glycol and glycerol complexes of smectites and vermiculites. *Clay Minerals*, 1966, Vol. 6, pp. 237 – 259.
16. Кравченко А. В. Микроструктура и термохимические свойства смеси порошковое железо – графит – вермикулит / А. В. Кравченко, Е. Д. Першина // УХЖ. – 2017. – № 6. – С. 117 – 124.
17. Sengwa R.J., Chaudhary R., Mehrotra S. C. Dielectric behaviour of propylene glycol-water mixtures studied by time domain reflectometry. *Molecular Physics*, 2001, Vol. 99, Iss. 21, pp. 1805 – 1812. DOI: 10.1080/00268970110072782
18. Agnew R. J., Truitt J. K., Robertson W. D. Corrosion of Metals in Ethylene Glycol Solutions. *Ind. Eng. Chem*, 1958, Vol. 50, Iss. 4, pp 649 – 656. DOI: 10.1021/ie50580a038
19. Nuwayhid R. et al. On entropy generation in thermoelectric devices. *Energy, Conversion and Management*, 2000, Vol. 41, pp. 891 – 914.
5. Kwak K., Kim C. Viscosity and thermal conductivity of copper oxide nanofluid dispersed in ethylene glycol. *Korea-Aust. Rheol. J.*, 2005, Vol. 17, Iss. 2, pp. 35 – 40.
6. Garimella S. V., Fleischer A. S., Murthy J. Y. et al. Thermal challenges in next-generation electronic systems. *IEEE Transactions on components and packaging technologies*, 2008, Vol. 31, Iss. 4, pp. 801 – 815.
7. Lahiri B. B., Surojit R., and John Ph. Uncertainties in the estimation of specific absorption rate during radiofrequency alternating magnetic field induced non-adiabatic heating of ferrofluids. *J. Physics D: Appl. Physics*, 2017, Vol. 50, Iss. 45, P. 455005
8. Aguiló-Aguayo N., Liu Zh., Bertran E., and Yang J. Thermal-induced structural evolution of carbon-encapsulated iron nanoparticles generated by two different methods. *J. Phys. Chem*, 2013, Vol. 117, Iss. 37, pp. 19167–19174. DOI: 10.1021/jp4025552
9. Hardee K. I., Bard A. Semiconductor electrodes X. Photoelectrochemical behavior of several polycrystalline metal oxide electrodes in aqueous solutions. *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*, 1977, pp. 215 – 225.
10. Tannhauser D. S. Conductivity in iron oxides. *J. Physics and Chem. Solids*, 1962, Vol. 23, pp. 25 – 34. DOI: 10.1016/0022-3697(62)90053-7
11. Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries. *Nature*, 2008, Vol. 451, pp. 652 – 657. DOI:10.1038/451652a
12. Sundar L. S., M. K. Singh, Sousa A. C. M. Thermal conductivity of ethylene glycol and water mixture based Fe₃O₄ nanofluid. *Inter. Communications in Heat and Mass Transfer*, 2013, Vol. 49, pp. 17 – 24. DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.08.026
13. Astankova A. P., Godymchuk A. Yu., Gromov A. A., and Il'in A. P. The kinetics of self-heating in the reaction between aluminum nanopowder and liquid water. *Russ. J. Physical Chem*. 2008, Vol. 82, Iss. 11, pp. 1913 – 1920.
14. Nordon P. A model for the self-heating reaction of coal and char. *Fuel*, 1979, Vol. 58, Iss. 6, pp. 456 – 464.
15. Brindley G. W. Ethylene glycol and glycerol complexes of smectites and vermiculites. *Clay Minerals*, 1966, Vol. 6, pp. 237 – 259.
16. Kravchenko A. V., Pershyna E. D. Mykrostruktura i termokhymicheskye svoystva smesy poroshkovoe zhelezo – hrafyt – vermykulit [Microstructure and thermochemical properties of the powder iron-graphite-vermiculite mixture]. *Ukrainian Chem. J*, 2017, Iss. 6, pp. 117 – 124.
17. Sengwa R.J., Chaudhary R., Mehrotra S. C. Dielectric behaviour of propylene glycol-water mixtures studied by time domain reflectometry. *Molecular Physics*, 2001, Vol. 99, Iss. 21, pp. 1805 – 1812. DOI: 10.1080/00268970110072782
18. Agnew R. J., Truitt J. K., Robertson W. D. Corrosion of Metals in Ethylene Glycol Solutions. *Ind. Eng. Chem*, 1958, Vol. 50, Iss. 4, pp 649 – 656. DOI: 10.1021/ie50580a038
19. Nuwayhid R. et al. On entropy generation in thermoelectric devices. *Energy, Conversion and Management*, 2000, Vol. 41, pp. 891 – 914.

References (transliterated)

1. Wang X. Q., Mujumdar A. S. Heat transfer characteristics of nanofluids: a review. *International Journal of Thermal Sciences*, 2007, Vol. 46, pp. 1 – 19.
2. McQuiston F. C., Parker J. D., Spitler J. D. *Heating, Ventilating, and Air Conditioning. Analysis and Design*. New York: John Wiley & Sons Inc., 2005, 641 p.
3. Pak C., Cho Y. L. Hydrodynamics and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles. *Experimental Heat Transfer*, 1998, Vol. 11, pp. 151 – 170.
4. Namburu P. K., Kulkarni D. P., Dandekar A., and Das D. K. Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids. *Micro & Nano Letters*, 2007, Vol. 2, Iss. 3, pp. 67 – 71.

Надійшла (received) 29.12.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Термохімічна поведінка саморозігрівуючих систем на основі піролізного заліза в присутності багатоатомних спиртів / О. В. Кравченко, Р. А. Пантелеймонов, К. Д. Першина // Вісник НТУ «ХП».

– Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 54 – 59.
– Бібліогр.: 19 назв. – ISSN 2079-0821.

Термохимическое поведение саморазогревающихся систем на основе пиролизного железа в присутствии многоатомных спиртов / А. В. Кравченко, Р. А. Пантелеймонов, Е. Д. Першина // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 54 – 59. – Бібліогр.: 19 назв. – ISSN 2079-0821.

Thermochemical behavior of self-heating systems based on pyrolysis iron in the presence of polyhydric alcohols / A. Kravchenko, R. Panteleymonov, K. Pershina // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No 49 (1270). – P. 54 – 59. – Bibliogr.: 19 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Кравченко Олександр Володимирович – міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, аспірант; тел.: (093) 15-47-672; e-mail: kravchenkoalex@i.ua

Кравченко Александр Владимирович – межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, аспирант; тел.: (093) 15-47-672; e-mail: kravchenkoalex@i.ua

Kravchenko Olexandr Volodumurovych – Inter-Agency (Joint) Department of Electrochemical Energy Systems NAS of Ukraine, graduate student, tel.: (093) 15-47-672; e-mail: kravchenkoalex@i.ua

Пантелеймонов Радислав Анатолійович – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», магістрант; тел.: (099) 18-28-535; e-mail: radik20031@gmail.com

Пантелеймонов Радислав Анатольевич – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», магистрант; тел.: (099) 18-28-535; e-mail: radik20031@gmail.com

Pantelejmonov Radyslav Anatolijevych – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, master’s student; tel.: (099) 18-28-535; e-mail: radik20031@gmail.com

Першина Катерина Дмитрівна – доктор хімічних наук, доцент, міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, провідний науковий співробітник; тел.: (066) 48-35-366; e-mail: katherinepersh@gmail.com

Першина Екатерина Дмитриевна – доктор химических наук, доцент, межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, ведущий научный сотрудник; тел.: (066) 48-35-366; e-mail: katherinepersh@gmail.com

Pershina Kateryna Dmytrivna – Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Inter-Agency (Joint) Department of Electrochemical Energy Systems NAS of Ukraine, Leading Investigator; tel.: (066) 48-35-366; e-mail: katherinepersh@gmail.com

УДК 661.185:66.02

*М. О. ПОДУСТОВ, А. І. ДЗЕВОЧКО, І. Г. ЛИСАЧЕНКО, О. М. ДЗЕВОЧКО***АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ СУЛЬФАТУВАННЯ В ТРУБЧАСТОМУ ПЛІВКОВОМУ РЕАКТОРІ
МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ**

Пропонуються результати математичного моделювання для визначення оптимальних умов ведення процесу сульфатування в трубчастому плівковому реакторі з низхідним рухом плівки органічної речовини та газоподібного сульфатуючого агента. Показані та проаналізовані впливи початкових концентрацій, витрат та температур технологічних потоків на перебіг процесу. Зроблено висновки про можливість поліпшення температурного режиму процесу сульфатування в трубчастому плівковому реакторі за допомогою сегментування охолоджуючої рубашки та зміни напрямів руху охолоджуючої рідини.

Ключові слова: математичне моделювання, аналіз, плівковий реактор, алгоритм, процес сульфатування, сегментування, прямотечія, протитечія.

Предлагаются результаты математического моделирования для определения оптимальных условий ведения процесса сульфатирования в трубчатом пленочном реакторе с нисходящим потоком пленки органического вещества и газообразного сульфатирующего агента. Показано и проанализировано влияние начальных концентраций, расходов и температур технологических потоков на ход процесса. Сделаны выводы о возможности улучшения температурного режима процесса сульфатирования в трубчатом пленочном реакторе с помощью сегментирования охлаждающей рубашки и изменения направлений движения охлаждающей жидкости.

Ключевые слова: математическое моделирование, анализ, пленочный реактор, алгоритм, процесс сульфатирования, сегментирование, прямоток, противоток.

The results of mathematical modeling are proposed to determine the optimal conditions for conducting the sulfation process in a tubular film reactor with a downward flow of a film of organic matter and a gaseous sulfating agent. It is shown that the most important moment in the reactor is the temperature peak of the substance, which manifests itself approximately in the first third of its height. Too high a peak temperature leads to a deterioration in the quality of the finished product. The influence of the initial concentration of gaseous low-concentration sulfur trioxide, the costs of the sulfating agent and organic raw materials, as well as the initial temperatures of process flows on the course of the process, is analyzed. Conclusions are made about the possibility of improving the temperature regime of the sulfation process in a tubular film reactor by segmenting the cooling jacket and changing the direction of movement of the cooling liquid, in each segment separately, which provides the most favorable temperature regime in the reactor, which ensures a high degree of sulfation and chromaticity of the product.

Keywords: mathematical modeling, analysis, film reactor, algorithm, sulphation process, segmentation, straight flow, counterflow.

Вступ. Поверхнево-активні речовини (ПАР) широко використовуються у різних галузях народного господарства як емульгатори, диспергатори, змочувачі, з метою підвищення нафтовіддачі пластів, але більша частина використовується як основа миючих і піноутворюючих засобів.

За наявності різноманітних технічних рішень ведення процесу сульфатування та різних варіантів його апаратурно-технологічного оформлення значний інтерес становить плівкові реактори сульфатування органічної речовини низькоконцентрованим газоподібним триоксидом сірки які здатні забезпечити відповідний температурний режим процесу, а це в свою чергу дасть змогу одержати продукт високої якості.

У світовій науковій літературі є велика кількість публікацій, присвячених дослідженню процесу сульфатування в трубчастих плівкових апаратах, автори яких використовували різні підходи до обґрунтування, застосовували як спрощені математичні моделі так і складні реалістичні, доповнені як коефіцієнтами так і рівняннями отриманими на основі експериментальних даних [1 – 5], але незважаючи на їх велику кількість, питання математичного моделювання плівкових реак-

торів сульфатування вимагає подальшого вивчення.

Мета роботи. Метою данного дослідження є визначення параметрів процесу сульфатування органічної сировини низькоконцентрованим триоксидом сірки в трубчастому плівковому реакторі, з метою забезпечення необхідної якості кінцевого продукту.

Результати роботи. Для реалізації поставленої мети в програмі MatLab, у відповідності алгоритму [6], була реалізована математична модель однострунного трубчастого реактора, схема якого наведена на рисунку 1, та проведено моделювання процесу сульфатування в ньому.

Реактор являє собою вертикальний апарат у верхній частині якого знаходиться вана з рідкою реакційною масою (органічною сировиною) яка, переливаючись через край, стікає тонким шаром по внутрішній поверхні реакційної трубки та взаємодіє з сульфатуючим агентом (газоподібним низькоконцентрованим триоксидом сірки) що рухається в тому ж напрямку що і рідка маса, для відводу надмірного реакційного тепла реактор оснащено охолоджуючою рубашкою.

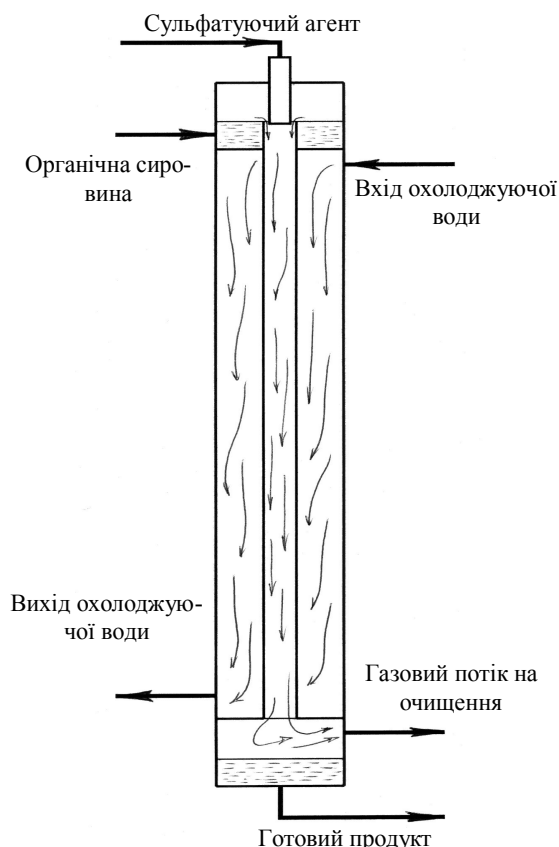


Рис. 1 – Загальний вид трубчастого плівкового реактора

Так для моделювання реактора за прямотоком, було розраховано випадок для таких параметрів: мольне співвідношення SO_3 до органічної сировини 1,06 : 1, концентрація SO_3 5 % від газового об'єму, діаметр реакційної трубки 0,037 м, довжина реактора дорівнює 150 діаметрам реакційної трубки, початкова температура рідини 312 К, початкова температура хладагенту 293 К, початкова температура газового пото-

ку 303 К.

Результати приведено на рисунку 2.

Найважливішим моментом у реакторі є температурний пік речовини, який проявляється приблизно в першій третині реактора по його довжині (рисунк 2, крива 1).

Так на наступному етапі моделювання проведені розрахунки впливу таких параметрів процесу як: кількість рідкої реакційної суміші, її початкової температури, початкової температури охолоджуючого потоку на хід процесу, з метою зменшення температурного піку. Так на рисунку 3 показана залежність температури рідкої реакційної суміші по довжині реактора від її кількості, що подається до реактора.

Видно, що збільшення витрати рідкої фази призводить до збільшення температури процесу, що неприпустимо в даному випадку.

На рисунку 4 показано результати розрахунків реактора при зміні початкової температури рідкої фази.

Провівши аналіз залежностей температури процесу та ступеня перетворення, зроблено висновок, що збільшення температури початкового потоку рідини збільшує температуру реакції.

Це призводить до погіршення кольоровості продукту. А зменшення температури призводить до зменшення ступеня сульфатування, що спричиняє збільшення витрат на стадії нейтралізації та очищення газових викидів.

На наступному етапі моделювання було поставлено питання щодо зміни напрямку руху охолоджуючого потоку з протічечі на протитічечі.

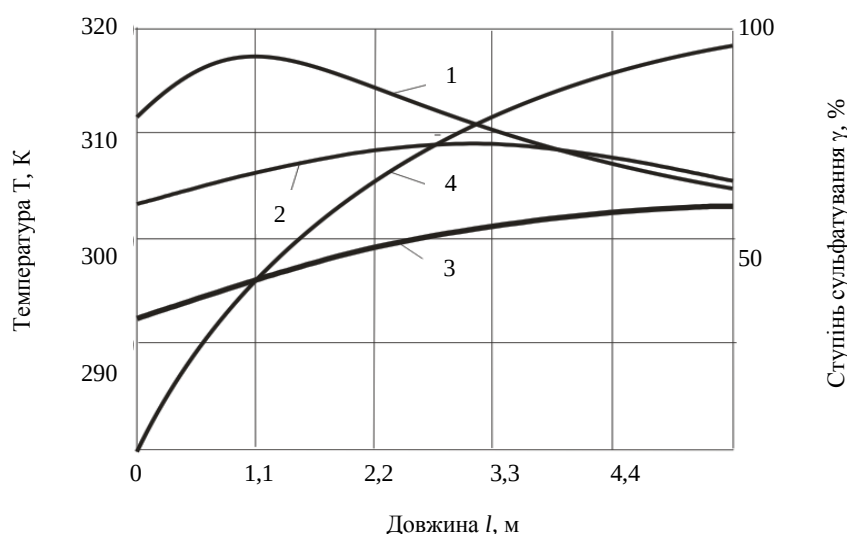


Рис. 2 – Результати математичного моделювання реактора сульфатування: 1 – температура рідкої фази, 2 – температура газової фази, 3 – температура хладагента, 4 – ступінь сульфатування.

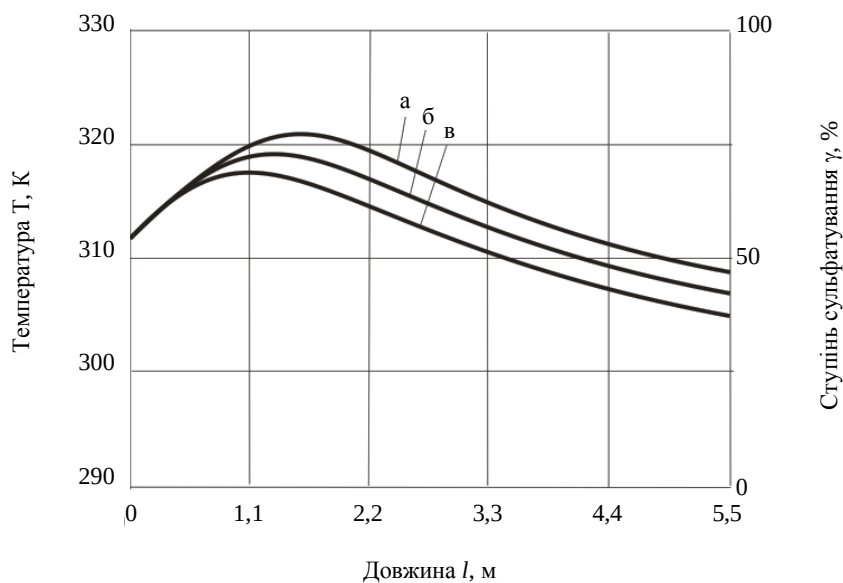


Рис. 3 – Результати математичного моделювання реактора сульфатування при зміні початкової температури рідкої фази: а – 297 К, б – 312 К, в – 317 К.

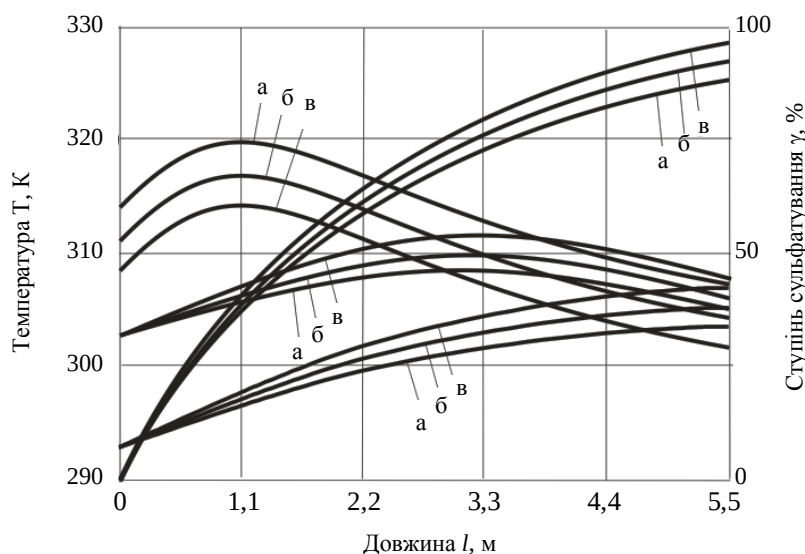


Рис. 4 – Зміна температури рідкої фази по довжині реактора від її кількості, кг/годину: а – 16, б – 22, в – 34.

Аналіз показав, що використання протитечії одним потоком по всій довжині реактора недоцільно.

В такому випадку також буде зменшена температура реакції наприкінці реактора, що знижує швидкість процесу сульфатування та зменшує його кінцевий ступінь.

Тому було запропоновано реалізувати тепло обмін з двома однаковими послідовними секціями (рис. 5), охолодження в яких здійснюється протитечією до реакційної маси. В такій схемі охолодження відсутній ефект заохолодження наприкінці реактора за рахунок того, що охолоджуючий потік підігрівается в першій (верхній) секції, знімаючи основне теплове навантаження та зменшуючи температурний пік.

Після першої секції підігрітий охолоджуючий потік спрямовується на охолодження другої (нижньої) секції.

З рисунку 5 видно, що спостерігається значне зменшення температурного піку, але також є незначне зменшення температури наприкінці реактора.

Для підвищення температури наприкінці реактора проведено розрахунок, де охолодження другої (нижньої) секції здійснюється за протитечією, рисунок 6.

Так, згідно рисунку 6, охолоджуючий потік входить всередині реактора (точка 1) і рухається протитечією реакційній масі, ефективно знімаючи надмірне реакційне тепло, після виходу цього охолоджуючого потоку (частково підігрітого) з точки 2, спрямовується в нижню частину реактора (точка 2') де рухається прямотоком до реакційної маси.

За рахунок того, що основний теплове навантаження спостерігається у верхній частині реактора, а в

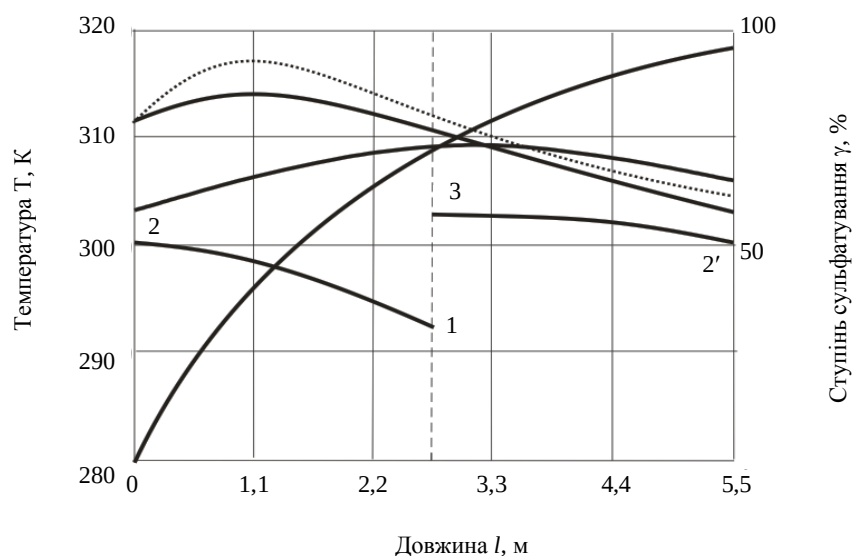


Рис. 5 – Результати математичного моделювання двосекційного охолодження реактора «протитечія – протитечія»

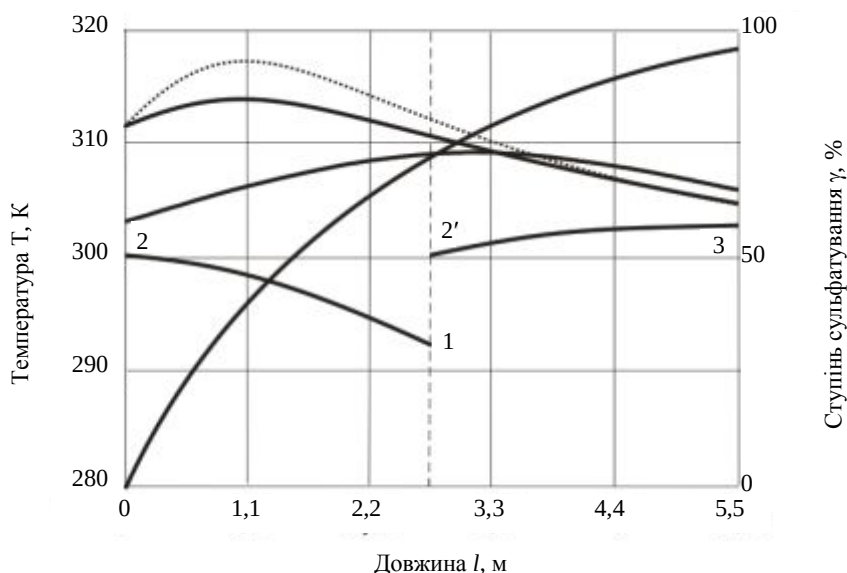


Рис. 6 – Результати математичного моделювання двосекційного охолодження реактора «протитечія – протитечія»

нижній частині кількість тепла, що виділяється, незначна, частково підігрітий в першій секції охолоджуючий потік, забираючи реакційне тепло в другій секції сприяє підвищенню температури наприкінці реактора, що в свою чергу збільшує швидкість процесу.

Після визначення напрямів охолоджуючих потоків в секціях було проведено моделювання з визначення співвідношення їх розмірів.

Так на рисунку 7 показано результат, який свідчить, що раціональне співвідношення довжин першої (верхньої) та другої (нижньої) секції складає 2/3.

Такий розподіл дозволяє суттєво знизити температурний пік та підвищити температуру процесу наприкінці реактора.

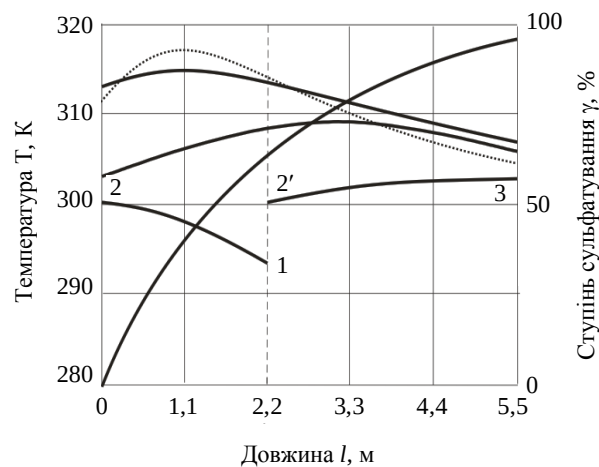


Рис. 7 – Результати математичного моделювання з визначення співвідношення секцій охолодження

Висновки.

Таким чином, за результатами математичного моделювання була запропонована схема охолодження реактора сульфатування, що забезпечує найбільш сприятливий температурний режим в реакторі, який, в свою чергу, забезпечує відповідну кольоровість продукту та високий ступінь сульфатування.

Список літератури

1. Правдин В. Г. Сульфирование и сульфатирование нефтехимических продуктов газообразным триоксидом серы в производстве ПАВ / В. Г. Правдин. – М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1981. – 44 с.
2. Dabir B., Riazi M. R., Davoudirad H. R. Modelling of falling film reactors. *Chemical Engineering Science*, 1996, Vol. 51, No.11, pp. 2553 – 2558.
3. Talens F. I. The modelling of falling film chemical reactors. *Chemical Engineering Science*, 1999, Vol. 54, No.12, pp. 1871 – 1881.
4. Akanksha, Pant K. K., Srivastava V. K. Modelling of sulphonation of tridecylbenzene in a falling film reactor. *Math. Comp. Model*, 2007, Vol. 46, No. 9-10, pp. 1332 – 1344.
5. Ortega Y. T. Sulfonation / Sulfonation processing technology for fnionic surfactant manufacture. *Advances in Chemical Engineering*, 2011, Vol. 11, pp. 269 – 294.
6. Дзевочко А. І. Розробка математичної моделі процесу сульфатування в плівковому реакторі / А. І. Дзевочко, М. О. Подустов, В. О. Панасенко // Інтегровані технології та енергозбереження. – Х.: – 2017. – № 1. – С. 25 – 33.

References (transliterated)

1. Pravdin V. G. *Sul'firovaniye i sul'fatirovaniye neftekhimicheskikh produktov gazoobraznym trioksidom sery v proizvodstve PAV* [Sulfonation and sulfation of petrochemical products by gaseous sulfur trioxide in the production of surfactants]. Moscow: TSUNIITE Neftekhim, 1981, 44 p.
2. Dabir B., Riazi M. R., Davoudirad H. R. Modelling of falling film reactors. *Chemical Engineering Science*, 1996, Vol. 51, No.11, pp. 2553 – 2558.
3. Talens F. I. The modelling of falling film chemical reactors. *Chemical Engineering Science*, 1999, Vol. 54, No.12, pp. 1871 – 1881.
4. Akanksha, Pant K. K., Srivastava V. K. Modelling of sulphonation of tridecylbenzene in a falling film reactor. *Math. Comp. Model*, 2007, Vol. 46, No. 9-10, pp. 1332 – 1344.
5. Ortega Y. T. Sulfonation / Sulfonation processing technology for fnionic surfactant manufacture. *Advances in Chemical Engineering*, 2011, Vol. 11, pp. 269 – 294.
6. Dzevochko A. I. Rozrobka matematychnoi modeli protsesu sulfatuvannia v plivkovomu reaktori [Development mathematical model of sulfation proces in a film reactor] *Intehrovani tekhnolohii ta enerhozberezhennia* [Integrated technologies and energy saving.]. Kharkiv, 2017, No. 1, pp. 25 – 33.

Надійшла (received) 11.12.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Аналіз процесу сульфатування в трубчастому плівковому реакторі методом математичного моделювання / М. О. Подустов, А. І. Дзевочко, І. Г. Лисаченко, О. М. Дзевочко // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 60 – 65. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Анализ процесса сульфатирования в трубчатом пленочном реакторе методом математического моделирования / М. А. Подустов, А. И. Дзевочко, И. Г. Лысаченко, А. М. Дзевочко // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 60 – 65. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Analysis of the sulfating process in a tubular film reactor by method of mathematical modeling / М. О. Podustov, A. i. Dzevochko, I. H. Lysachenko, O. M. Dzevochko // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – № 49 (1270). – P. 60 – 65. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Подустов Михайло Олексійович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри автоматизації технологічних систем та екологічного моніторингу, тел.: (057) 70-76-687; e-mail: podustov@kpi.kharkov.ua

Подустов Михаил Алексеевич – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», заведующий кафедрой автоматизации технологических систем и экологического мониторинга, тел.: (057) 70-76-687; e-mail: podustov@kpi.kharkov.ua

Podustov Mykhaylo Oleksiiovych – 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.: (057) 70-76-687; e-mail: podustov@kpi.kharkov.ua

Дзевочко Альона Ігорівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент кафедри автоматизації технологічних систем та екологічного моніторингу, тел.: (057) 70-76-687; e-mail: adzevochko@ukr.net

Дзевочко Алёна Игоревна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ассистент кафедры автоматизации технологических систем и экологического мониторинга, тел.: (057) 70-76-687; e-mail: adzevochko@ukr.net

Dzevochko Alona Ihorivna – National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Assistant at the Department of Automation of Technological Systems and Environmental Monitoring, tel.: (057) 70-76-687; e-mail: adzevochko@ukr.net

Лysаченко Ігор Григорович – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри автоматизації технологічних систем та екологічного моніторингу, тел.: (057) 70-76-687; e-mail: lysachenko1970@gmail.com

Лysаченко Игорь Григорьевич – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры автоматизации технологических систем и экологического мониторинга, тел.: (057) 70-76-687; e-mail: lysachenko1970@gmail.com

Lysachenko Ihor Hryhorovych – Candidate of Technical Sciences (Ph. D), Associate Professor, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Associate Professor at the Department of Automation of Technological Systems and Environmental Monitoring, tel.: (057) 70-76-687; e-mail: lysachenko1970@gmail.com

Дзевочко Олександр Михайлович – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри автоматизації технологічних систем та екологічного моніторингу, тел.: (057) 70-76-687; e-mail: sashadzevochko@ukr.net

Дзевочко Александр Михайлович – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры автоматизации технологических систем и экологического мониторинга, тел.: (057) 70-76-687; e-mail: sashadzevochko@ukr.net

Dzevochko OleksandrMykhailovych – Candidate of Technical Sciences (Ph. D), Associate Professor, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Associate Professor at the Department of Automation of Technological Systems and Environmental Monitoring, tel.: (057) 70-76-687; e-mail: sashadzevochko@ukr.net

УДК 621.357.5

*С. О. САМОЙЛЕНКО, В. П. ГОМОЗОВ, С. Г. ДЕРІБО, Т. А. БІЛОУС***ВПЛИВ МЕХАНІЧНОЇ ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ СПЛАВУ АМГ НА ПОВЕДІНКУ АНОДНИХ ОКСИДНИХ ПЛІВОК**

Розроблено технологію одержання високоякісної поверхні анодних оксидних плівок (АОП) на алюмінієвих сплавах АМг-3М шляхом їх послідовного механічного шліфування та полірування за допомогою алмазних паст різної зернистості. Вказана технологія дозволяє одержувати блискучу поліровану поверхню, значення R_a якої не перевищують 0,03 мкм. Проведено мікроаналіз матриці сплаву для визначення хімічного складу включень на поверхні алюмінієвих сплавів АМг, як перед процесом анодування, так і після, тобто безпосередньо на поверхні АОП. Визначено, що вміст легуючих елементів і домішок в одержаних АОП суттєво менший порівняно з їх концентрацією у сплаві. Одержані АОП відрізняються високими корозійно-захисними та діелектричними характеристиками.

Ключові слова: алюмінієвий сплав, анодна оксидна плівка, поверхня, алмазна паста, полірування, діелектричні характеристики.

Разработана технология получения высококачественной поверхности анодных оксидных пленок на алюминиевых сплавах АМг-3М путем их последовательного механического шлифования и полирования с помощью алмазных паст разной зернистости. Указанная технология позволяет получать блестящую полированную поверхность, значение R_a , которое не превышает 0,03 мкм. Проведено микроанализ матрицы сплава для определения химического состава включений на поверхности алюминиевых сплавов АМг, как перед так и после процесса анодирования, то есть непосредственно на поверхности АОП. Определено, что состав легирующих элементов и примесей в полученных АОП существенно меньше, по сравнению с их концентрацией в сплаве. Полученные АОП отличаются высокими коррозионно-защитными и диэлектрическими характеристиками.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, анодная оксидная пленка, поверхность, алмазная паста, полирование, диэлектрические характеристики.

Aluminum alloys applied to their surface by anodic oxide films (AOF) have been widely used in the electronic industry for manufacturing electrical insulation layers of the bases of integrated circuits, systems of multi-level connections, LED fixtures and other devices. The technology of improving the quality of AOF on the АМг-3М alloy by mechanical processing of their surface has been developed. The treatment consists of sequential mechanical grinding and polishing of the AOF surface using diamond paste. The technology allows for a brilliant polished surface with $R_a \leq 0.03 \mu\text{m}$. The alloy matrix microanalysis was performed to determine the chemical composition of the inclusions on the surface of aluminum АМг alloys, both before and after the anodizing process, i. e. directly on the AOF surface. It is determined that the composition of alloying elements and impurities in the obtained AOF is much less, in comparison with their concentration in the alloy. The obtained AOFs are characterized by high corrosion-protective and dielectric characteristics. These dielectric characteristics of AOF can only be obtained under strict conditions of all operations of preparing the surface of an aluminum alloy before anodizing, when a very high purity of the aluminum base on which the porous AOF is formed and the anode oxidation regime is achieved, without which they are not maturing.

Keywords: aluminium alloy, anodic oxide film, surface, diamond paste, polishing, dielectric descriptions.

Вступ. На поверхні алюмінію та його сплавів під час їх анодування в електролітах, що не розчиняють алюміній та його оксид, формуються щільні бар'єрні АОП з високими діелектричними властивостями. Максимальна товщина таких бар'єрних АОП на жаль не перевищує 1 мкм.

У той же час в електролітах, які здатні певною мірою розчиняти оксид алюмінію, утворюються плівки, що складаються з оксидних комірок у формі гексагональних призм з каналом мікропори у центрі кожної з них. У водних розчинах сульфатної, щавлевої та деяких інших кислот при цьому можуть формуватися пористі АОП товщиною до 100 мкм. Такі плівки мають більш низькі діелектричні характеристики, порівняно з бар'єрними АОП. Поліпшення електроізоляційних властивостей пористих АОП звичайно здійснюються шляхом заповнення пор діелектричними матеріалами або модифікацією одержаної оксидованої поверхні [1].

Алюмінієві сплави з нанесеними на їх поверхню

діелектричними АОП знайшли застосування в мікроелектроніці для виготовлення анодованих корпусів та систем багаторівневих з'єднань, прецизійних мембран, світлових екранів, світлодіодних пристроїв, мікрополяризаторів, мікроканалних електронних помножувачів, сонячних елементів та ін.

Технологію електрохімічного оксидування алюмінієвої поверхні застосовують також для виготовлення гібридних інтегральних мікросхем та багатокристальних мікроелектронних модулів. Одержані при цьому структури являють собою діелектричні основи печатних плат та інтегральних схем, які застосовують насамперед у приладах силовій електроніки для ефективного тепловідводу. Теплопровідність алюмінієвої основи становить 290 Вт/м·К, а теплопровідність анодних оксидних структур – 2,5...5,0 Вт/м·К, що більш як на порядок перевищує аналогічні показники систем, де в якості діелектрика застосовують склотекстоліт або фторопласт [2].

Створення вищевказаних пристроїв потребує ви-

сокої чистоти поверхні алюмінієвої основи як перед її анодним оксидуванням, так і після утворення на ній оксидної плівки. Поліпшення якості оксидованої поверхні викликає певні труднощі внаслідок незначної товщини та високої твердості АОП на алюмінієвих сплавах.

Аналіз літератури та постановка задачі. Алюмінієві сплави містять на своїй поверхні різноманітні забруднення, привнесені сюди під час підготовчих операцій, а також домішки, що попали в метал на стадії металургійного виробництва сплавів, у тому числі компоненти, які цілеспрямовано вводять у високолеговані сплави. Домішки можуть розчинятися у матриці сплаву, входити до складу інтерметалідних сполук чи знаходитися у вигляді неметалічних включень.

Алюмінієвий сплав АМг-3М відноситься до деформованих сплавів, зміцнення яких здійснюється не термічною обробкою, а в результаті утворення твердого розчину магнію в алюмінієвій матриці. Крім твердого розчину Al з Mg утворює сполуку Mg_2Al_3 (β -фазу), яка виділяється у вигляді відносно крупних скупчень. Під час нагрівання відбувається розчинення β -фази і сплав стає гомогенним. Сплав АМг-3М додатково легують Mn, який утворюючи дисперсні часточки сприяє зменшенню розмірів зерен. Крім Mg і Mn у сплавах АМг присутні Fe і Si, які роблять їх багатокomпонентними. Легуючі компоненти, реагуючи між собою, можуть утворювати різноманітні включення. У випадках коли концентрація домішок і легуючих елементів знаходиться вище їх розчинності у твердому розчині алюмінієвої матриці локальні сегрегації утворюють інтерметалідні сполуки. Найбільш розповсюджені серед них $AlFeSi$, Mg_2Si , $AlMnMg_2$, $AlMnFeSi$ тощо [1].

Гетерогенні фазові складові алюмінієвих сплавів АМг під час анодної поляризації ведуть себе по різному: залежно від своєї природи вони можуть окиснюватися, розчинятися чи залишатися незмінними в оксидній плівці. У будь якому випадку якість поверхні алюмінієвих сплавів після анодного оксидування суттєво погіршується. Як правило, включення величиною менше 50 нм під час анодного оксидування витравлюються або поглинаються анодною плівкою. Над великими за розмірами скупченнями домішок АОП взагалі не утворюються [3].

Гетерогенність алюмінієвих сплавів АМг призводить до гетерогенності одержаних АОП і, відповідно, до зниження електроізоляційних та захисних властивостей останніх. Звідкіля виникає необхідність у встановленні кореляції морфології і стану поверхні АОП з їх електрофізичними характеристиками, такими як опір, тангенс кута діелектричних втрат, електри-

чна ємність і міцність.

Метою роботи була розробка технології поліпшення якості поверхні АОП на алюмінієвому сплаві АМг-3М та підвищення їх корозійно-захисних і діелектричних властивостей.

Методика досліджень. Для досліджень застосовувалися плоскі зразки з алюмінієвого сплаву АМг-3М розміром $10 \times 10 \times 0,5$ мм, підготовка яких складалася з низки послідовних операцій:

- 1) відпал зразків за температури 475 К протягом 2 годин і охолодження разом з піччю протягом 6 годин;
- 2) відпал зразків за температури 625 К протягом 1 години і охолодження просто неба;
- 3) механічне полірування поверхні зразків за допомогою алмазних паст на вертикально-шліфувальних верстатах до 14 класу чистоти ($R_a = 0,005$ мкм);
- 4) очистка в ультразвуковій ванні в суміші (1 : 1) диметилформаміду та ізопропілового спирту протягом 10 хв.

Анодне оксидування сплаву здійснювалося при густині струму 2 А/дм^2 і температурі 292...295 К у водному розчині, що містив, г/л: щавлева кислота – 70, лимонна кислота – 40, борна кислота – 16. Процес анодного оксидування відрізнявся рівномірним ростом товщини плівки, випадків пробою АОП не спостерігалось. Товщина одержаних АОП змінювалася в діапазоні 8...50 мкм залежно від часу анодування.

Металографічні дослідження і фотографування поверхні зразків АМг-3М проводилися на оптичних мікроскопах МИМ-7 та ММУ-3.

Рентгеноструктурний аналіз здійснювався на установці УРС-55.

Рентгеноспектральний електронно-зондовий мікроаналіз (РМА) проводився на установці MAP-2. Діаметр пучку становив 1 мкм, глибина збудження 0,1...15 мкм.

Шорсткість поверхні контролювалася за допомогою профілометра «Faleshwerf-4» за величиною середньоарифметичного відхилення профілю R_a .

Діелектричні характеристики АОП визначалися відповідно ГОСТ 6433-71. Питомий об'ємний опір – R_v та питомий поверхневий опір – R_s вимірювали тераометром Е6-13А, тангенс кута діелектричних втрат – $\tan \delta$ вимірювали за допомогою мосту змінного току Р5010, а напругу пробою – $U_{пр}$ визначали на установці, створеній на базі високовольтного трансформатора НОМ-10. Для вимірювань застосовувалися алюмінієві фольгові електроди діаметром 25 мм.

Корозійно-захисні властивості АОП на сплаві АМг визначалися згідно ГОСТ 9.302-88. На поверхні АОП наносилися крапля розчину, що містив 250 мл/л

хлоридної кислоти густиною 1,19 г/мл і 30 г/л калій дихромату. Критерієм захисної здатності покриття був час витримки, протягом якого помаранчева крапля розчину не змінювала свій колір на зелений. Анодні оксидні плівки на деформованих алюмінієвих сплавах, до яких відносяться сплави АМг, повинні витримувати подібні випробування протягом 30 хв. при температурах до 30 °С.

Результати досліджень та їх обговорення. На поверхні АОП було виявлено низку хімічних недосконалостей у вигляді сторонніх включень, наявність яких зумовлена структурою сплаву АМг-3М. Зокрема рентгеноструктурним аналізом було встановлено наявність у складі сплаву таких сполук, як Al_5Fe_2 , Mg_2Si та багато інших.

Для визначення хімічного складу таких включень було проведено порівняльний мікроаналіз матриці сплаву, а також найбільш значних включень на його поверхні як перед процесом анодування, так і після нього, тобто безпосередньо на поверхні АОП. Встановлено, що матриця сплаву (без урахування включень) містить, мас. %: Mg – 2,0...2,4; Mn – 0,1...0,3; Fe – 0,15...0,25; Si – 0,1...0,2; Cu – 0,06...0,08. В одержаних АОП вміст легуючих елементів і домішок виявився суттєво меншим порівняно з їх концентрацією у сплаві. Так, вміст Mg в АОП становив 0,3 %, а інтенсивність його спектральних ліній ледь перевищувала інтенсивність фону. Розподілявся Mg в плівці достатньо рівномірно, включення були відсутні. Mn в АОП також залишався в незначній кількості: його концентрація не перевищувала 0,08 %.

Включення, що містили Mn, Cu і Fe, під час анодного оксидування поступово витравлювалися, і на їх місці утворювалися заглиблення (мікропорожнини) різноманітних форм з розмірами 0,5...10 мкм і глибиною до 5 мкм.

Густина розподілу таких мікропорожнин на поверхні АОП сягала 10^6 см^{-2} . При цьому інтерметаліди типу Mg_3Al_2 , Mg_2Al_3 , Al_3Fe і Al_2Cu повністю розчинялися, а сполуки типу Al_6Mn , Al_3Fe , AlFeSi розчинялися лише частково, утворюючи малорозчинні оксиди.

Si і пересичені їм фази не розчинялися, а включення, що містили Si, практично повністю унаслідувалися оксидною плівкою під час її формування.

Розміри таких включень дорівнювали 0,5...2,0 мкм, а їх поверхнева густина сягала $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Однак хімічний склад включень у сплаві й оксидній плівці суттєво відрізнялися: якщо до анодного оксидування вони наряду з Si містили Mg, то після анодування Mg в їх складі не виявлено.

Це пояснюється тим, що Si у сплавах АМг утворює сполуку Mg_2Si , яка під час анодної поляризації

розпадається: Mg переходить в розчин електроліту, а Si залишається у плівці. Mg фіксується лише в матриці АОП, де його вміст зменшується в 6...7 разів порівняно з матрицею сплаву.

Наявність великої кількості порожнин і западин на поверхні АОП зумовлює значну шорсткість оксидованих алюмінієвих зразків.

Під час анодного оксидування сплаву АМг-3М величина R_a збільшується з 0,005 мкм до 0,07 мкм після 15 хв. обробки, до 0,12 мкм після 60 хв. обробки і до 0,45 мкм (8 клас чистоти) після 90 хв. обробки.

Після тривалого анодування зразків поверхня АОП набувала «зритого» характеру і містили виїмки глибиною до 10 мкм.

На профілограмах фіксувалися місця на поверхні АОП, де відбувалося найбільш інтенсивне витравлення включень.

Для зменшення шорсткості поверхні АОП був запропонований спосіб механічної обробки анодованих зразків сплаву АМг-3М, який полягав у їх послідовному шліфуванні протягом 4,5 хв. (в деяких випадках протягом 10 хв.) та поліруванні протягом 20 хв. Шліфування здійснювалося за допомогою алмазної пасту «середньої блакитної зернистістю 20/14 (П)», яка дозволяла одержати 10-й клас чистоти поверхні ($R_a = 0,08...0,12 \text{ мкм}$).

Механічне полірування проводилося за допомогою «дрібною зеленою алмазної пасту зернистістю 7/5 (П), яка забезпечила одержання 12-го класу чистоти полірованої поверхні ($R_a = 0,03...0,04 \text{ мкм}$).

Як відомо, процеси шліфування і полірування завжди супроводжуються зніманням поверхневого шару поверхні, що обробляється.

При механічній обробці відносно тонких АОП їх товщина не повинна зменшуватися нижче певної величини.

Вибраний режим обробки забезпечив видалення рихлого поверхневого шару оксиду товщиною до 5 мкм. При цьому спостерігалось зниження шорсткості поверхні АОП: величина R_a зменшувалася від 0,45 мкм до 0,028 мкм.

Суттєво зменшувалася і густина розподілу дефектів на поверхні АОП.

На поверхні, що не піддавалася механічній обробці вона дорівнювала $1,4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, а розміри більшості заглиблень і западин коливалися в межах 3...10 мкм.

Після шліфування протягом 4,5 хв. і полірування протягом 20 хв. кількість дефектів на поверхні плівок знижувалося до $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, а їх розміри не перевищували 3 мкм.

Подальше збільшення часу шліфування АОП виявилось недоцільним, оскільки після видалення рих-

лого поверхневого шару густина дефектів починала поступово зростати унаслідок викришування внутрішніх включень в структурі АОП.

Це пов'язано з відносно високою крихкістю і твердістю АОП на алюмінієвих сплавах: мікротвердість одержаних плівок становила 280 – 340 кг/мм².

На рисунку 1а наведені мікрофотографії вихідної поверхні АОП – (збільшення у 300 і 9000 разів відповідно) та цієї ж поверхні після її механічної обробки – рисунок 1б (збільшення у 300 і 12000 разів відповідно).

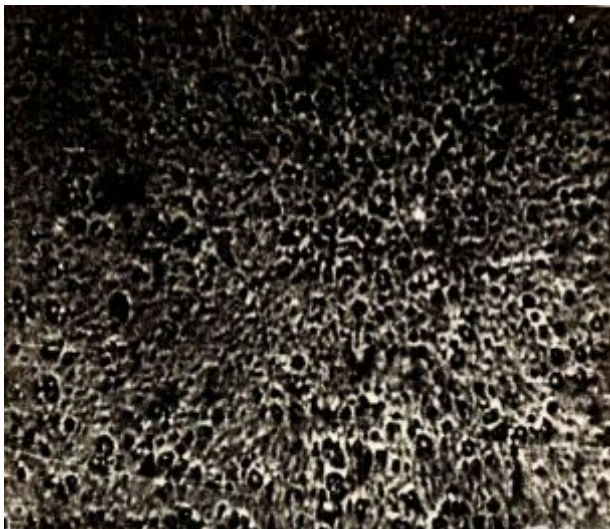
Як було встановлено, місця виходів мікропор на

поверхню АОП спостерігалися лише в межах поодиноких глибоких порожнин, які залишалися після шліфування нижче лінії зрізу.

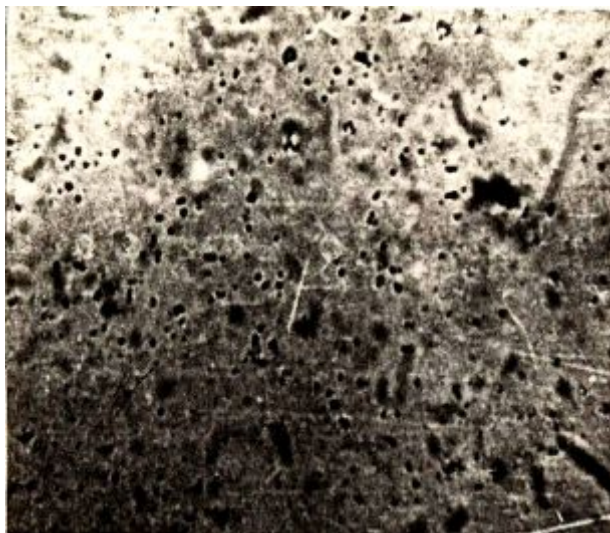
Під час шліфування зрізався верхній оксидний шар з конусоподібними виходами мікропор на поверхні плівки, а при поліруванні мікропори «закатувалися» остаточно.

Поверхня АОП після механічної обробки набувала блиску.

Після полірування поверхні АОП значною мірою поліпшувалися їх корозійно-захисні властивості.



а



б

Рис. 1 – Мікрофотографії поверхні АОП на сплаві АМг-3М: а – до механічної обробки; б – після механічної обробки.

Так, час до зміни кольору краплі розчину № 34 ГОСТ 9.302-88 на поверхні полірованих АОП товщиною 45 мкм сягав 60 хв., що вдвічі перевищувало вимоги, які пред'являють до оксидних покриттів на деформованих алюмінієвих сплавах.

У таблиці 1 наведені діелектричні характеристики АОП різної товщини, одержані на сплаві АМг-3М, які свідчать, що запропонована механічна обробка поверхні АОП покращує також їх електроізоляційні властивості.

Як відомо, товщина діелектрика визначається вимогами до його механічної та електричної міцності.

Так, напруга пробою ізоляційних шарів у електронних схемах повинна бути не менше 5 В/мкм, за умов, що товщина плівки буде не менше 1 мм.

Як видно з таблиці 1, електрична міцність одержаних плівок сягає 20 В/мкм.

Інші приведені в таблиці діелектричні параметри АОП також відповідають вимогам, що пред'являють до електроізоляційних основ електронних схем.

Але слід відмітити, що вказані діелектричні характеристики АОП можна одержати лише за умов чіткого виконання усіх операцій підготовки поверхні алюмінієвого сплаву перед анодуванням, коли досягалася дуже висока чистота алюмінієвої основи, на якій формуються пористі АОП, та режиму анодного оксидування, при якому не спостерігається розтравлювання поверхні вказаних АОП.

Таблиця 1 – Електричні характеристики АОП на алюмінієвому сплаві АМг-3М

Після анодування, протягом, хв.	Товщина плівки	Діелектричні характеристики АОП			
		$R_V \cdot 10^{11}$, Ом	$R_S \cdot 10^{11}$, Ом	$\text{tg } \delta$	$U_{\text{пр}}$, В
15	8	4,6	0,7	0,022	–
30	15	7,4	5,5	0,042	900
60	28	4,2	10,8	0,090	1100
90	50	1,8	6,9	0,116	1220
Після механічної обробки плівки	45	90,4	95,0	0,012	1410

Висновок.

Запропоновано технологію одержання захисного оксидного шару на алюмінієвому сплаві АМг-3М.

Суть технології полягає в тому, що у водному розчині на основі шавлевої, лимонної та борної кислот на поверхні сплаву формуються пористі АОП товщиною до 50 мкм.

Поверхня оксидованих зразків піддається послідовному механічному шліфуванню та поліруванню за допомогою алмазних паст різної зернистості.

Така технологія дозволяє одержати високоякісну блискучу поверхню з $R_a < 0,03$ мкм.

АОП з полірованою поверхнею мають підвищені корозійно-захисні та електроізоляційні властивості.

Результати проведених досліджень можуть бути застосовні у процесах виготовлення метал-діелектричних основ для виробів електронної техніки.

Список літератури

1. Белецкий В. М. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение) / В. М. Белецкий, Г. А. Кривов – К.: КОМИНТЕХ, 2005. – 350 с.

2. Сокол В. А. Особенности применения пористых оксидов алюминия / В. А. Сокол, В. А. Яковцева, Д. Л. Шиманович // Доклады БГУИР. – 2012. – № 2 (64). – С. 21 – 27.
3. Самойленко С. О. Вплив анодного оксидування на хімічний склад алюмінієвих сплавів АМг / [С. О. Самойленко, В. Б. Байрачний, Д. П. Аткина, Р. В. Якушева] // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4. – С. 165 – 167.

References (transliterated)

1. Beletskiy V. M., Krivov G. A. *Alyuminiyevye splavy (sostav, svoystva, tekhnologiya, primeneniye)* [Aluminium alloys (composition, properties, technology, application)]. Kiev, KOMINTEKh, 2005, 350 p.
2. Sokol V. A., Yakovtseva V. A., Shimanovich D. L. *Osobennosti primeneniya poristyh oksidov alyuminiya* [Application features of porous alumina]. *Doklady BGUIR* [Reports of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics]. Minsk, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2012, No. 2 (64), pp. 21 – 27.
3. Samoylenko S. O., Bayrachniy V. B., Atkina D. P., Yakusheva R. V. *Vplyv anodnoho oksyduvannya na khimichnyy sklad alyuminiyevykh splaviv AMh* [Influence of anodic oxidation on the chemical composition of aluminum alloys AMG]. *Voprosy himii i himicheskoy tehnologii* [Questions of chemistry and chemical technology], 2011, No. 4 (2), pp. 165 – 167.

Надійшла (received) 05.12.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Вплив механічної обробки поверхні сплаву АМг на поведінку анодних оксидних плівок / С. О. Самойленко, В. П. Гомозов, С. Г. Дерібо, Т. А. Білоус // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 66 – 71. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Влияние механической обработки поверхности сплава АМг на поведение анодных оксидных пленок / С. А. Самойленко, В. П. Гомозов, С. Г. Дерібо, Т. А. Белоус // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 66 – 71. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Influence of mechanical processing of the AMG alloy surface on the behavior of anodic oxide films / S. O. Samoylenko, V. P. Gomofov, S. G. Deribo, T. A. Bilous // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2017. – No. 49 (1270). – P. 66 – 71. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Самойленко Сергій Олексійович – кандидат технічних наук, доцент, Харківський державний університет харчування та торгівлі, доцент кафедри хімії, мікробіології та гігієни харчування; тел.: (050)349-45-66; e-mail: serg2sam@gmail.com

Самойленко Сергій Алексеевич – кандидат технических наук, доцент, Харьковский государственный университет питания и торговли, доцент кафедры химии, микробиологии и гигиены питания, тел.: (050)349-45-66; e-mail: serg2sam@gmail.com

Samoylenko Sergey Alekseevych – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, Kharkiv State University of Food Technology and Trade, Associate Professor at the Department of Chemistry, Microbiology and Hygiene of Feed, tel. (050)349-45-66; e-mail: serg2sam@gmail.com

Гомозов Валерій Павлович – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії, тел.: (050)349-45-66, e-mail: vp.gomozov@gmail.com

Гомозов Валерий Павлович – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры технической электрохимии, тел.: (050)349-45-66 e-mail: vp.gomozov@gmail.com

Gomozov Valeriy Pavlovich – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Associate Professor at the Department of Technical electrochemistry, tel.: (050)349-45-66, e-mail: vp.gomozov@gmail.com

Дерібо Світлана Германівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії, тел.: (097) 186-13-45, sgd2408@gmail.com

Дерібо Светлана Германовна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры технической электрохимии, тел.: (097) 186-13-45, sgd2408@gmail.com

Deribo Svetlana Germanovna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Associate Professor at the Department of Technical electrochemistry, tel.: (097) 186-13-45, sgd2408@gmail.com

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

УДК 621.357.7

*О. Л. СМІРНОВА, В. І. ЮСОВ, В. С. ШИТОВ***ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ОСАДЖЕННЯ СРІБНИХ І ЗОЛОТИХ ПОКРИТЬ ІЗ КОМПЛЕКСНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ ЛІГАНДІВ**

Досліджено кінетику електродних реакцій, що перебігають на сріблі і золоті в кислих тіокарбамідно-цитратних електролітах. Встановлено, що тіокарбамід утворює з іонами Ag^+ і Au^+ комплекси катіонного типу, лимонна кислота забезпечує стабільність розчинів та сприяє активному розчиненню металів. Іонізація відбувається з дифузійним контролем, а катодне відновлення металів підкорюється законам змішаної кінетики. Показано, що електролітичне осадження перебігає стабільно з високим виходом за струмом і дає якісні покриття. Швидкість осадження можна підвищити за рахунок збільшення вмісту солі металу в розчині та нагріву електроліту.

Ключові слова: комплекс, поляризаційна залежність, перенапруга реакції, лімітуюча стадія, електролітичне осадження

Исследована кинетика электродных реакций, протекающих на серебре и золоте в кислых тиокарбамидно-цитратных электролитах. Установлено, что тиокарбамид образует с ионами Ag^+ и Au^+ комплексы катионного типа, лимонная кислота обеспечивает стабильность растворов и способствует активному растворению металлов. Ионизация происходит с диффузионным контролем, а катодное восстановление металлов подчиняется закономерностям смешанной кинетики. Показано, что электролитическое осаждение протекает стабильно с высоким выходом по току и дает качественные покрытия. Скорость осаждения можно повысить за счет увеличения содержания соли металла в растворе и нагрева электролита.

Ключевые слова: комплекс, поляризационная зависимость, перенапряжение реакции, лимитирующая стадия, электролитическое осаждение

The kinetics of electrode reactions that occur on silver and gold in acid thiourea-citrate electrolytes is studied. It was established that in the solution thiocarbamide forms complexes of cationic type with Ag^+ and Au^+ ions. Citric acid provides stability of solutions and promotes active dissolution of metals at the anode. Ionization of silver and gold occurs with diffusion control, and the cathodic reduction of metals obeys the laws of mixed kinetics. The total overpotential of the cathodic reaction is affected by electrochemical, diffusion and chemical (reaction) overpotential. The charge of the complex ions of silver and gold is +1. Therefore, their dissolution at the anode and reduction at the cathode occurs with the maximum possible electrochemical equivalent. It is shown that the electrolytic deposition of metals proceeds stably with a high current yield and gives qualitative coatings. The deposition rate of silver and gold can be increased by increasing the metal salt content in the solution and heating the electrolyte. The anode process at low working current densities proceeds without passivation of the electrodes and without oxidation of organic substances on them. This is of great importance for the qualitative and continuous work of the anodes.

Keywords: complex, polarization dependence, reaction overpotential, limiting stage, electrolytic deposition

Вступ. Розвиток електронної, електротехнічної та ювелірної промисловості, виробництво конкурентоспроможних на світовому ринку виробів пред'являє високі вимоги до якості функціональних та захисно-декоративних покриттів. Виконання цих вимог ставить перед гальванотехнікою важливі задачі по розробці нових ефективних і економічних технологій осадження електролітичних покриттів.

Широке застосування в практиці нанесення покриттів дороговісними металами одержали електролітичні покриття сріблом і золотом. Однак для цього, в основному, використовують комплексні електроліти на основі ціанідних солей [1]. Ці електроліти вкрай токсичні, мають складності в приготуванні та експлуатації, вимагають серйозних заходів по утилізації відпрацьованих розчинів і нейтралізації стічних вод.

За останні роки в гальваностегії запропоновані нові електроліти, а також режими осадження срібних і золотих покриттів [2 – 5]. Особлива увага приділяється більш продуктивним і екологічно безпечним технологічним процесам, підвищенню якості і надійності про-

дукції. На даний час ведеться посилений пошук нових електролітів, які дозволяють вирішити проблеми безпеки, енергетичної ефективності та отримання покриттів, які мають високі технічні характеристики. Таких результатів можна досягти при оптимізації складу розчинів за компонентами, удосконалення технологічних режимів і параметрів електролізу.

Електроліти сріблення і золотіння на основі комплексів з неорганічними лігандами докладно вивчені та розглянуті в численних науково-дослідницьких роботах, статтях і монографіях. Однак електроліти на основі органічних лігандів, на жаль, вивчені недостатньо широко. А між тим дослідження їх властивостей може сприяти розробці нових ефективних і безпечних електролітів, які знайдуть гідне місце у сучасному гальванічному виробництві.

Тому комплексні електроліти на основі органічних лігандів (тіокарбаміду і лимонної кислоти) для одержання покриттів сріблом і золотом є досить перспективними і здатні витіснити на практиці високотоксичні ціанідні електроліти.

Мета роботи. Метою цієї роботи є розробка нових кислих тіокарбамідно-цитратних електролітів сріблення і золотіння, які є нетоксичними і мають технічні показники, близькі до найбільш поширених на практиці ціанідних електролітів. Для досягнення цієї мети поставлені наступні задачі: вивчення кінетики і механізму катодних і анодних реакцій; встановлення впливу технологічних факторів на швидкість процесу та одержання якісних покриттів; обґрунтування складу електролітів, режиму електролізу при осадженні покриттів сріблом і золотом.

Методика проведення експерименту.

Робочі розчини електролітів готували з хімічних реактивів кваліфікації «х.ч.» і «ч.д.а.» на дистильованій воді. До складу електролітів входили наступні компоненти: в якості поставачальників іонів металів – нітрат срібла (I) AgNO_3 , хлорне золото (III) AuCl_3 , а також органічні ліганди – тіокарбамід (тіосечовина) $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ і лимонна кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

Експеримент проводили в термостатованій електрохімічній комірці ЯСЭ-2 з робочим об'ємом 100 мл у діапазоні температур 15 – 60 °С. В якості робочих електродів використовували електроди з поверхнею 1 cm^2 . Матеріали електродів: срібло (марка Ср 999,9), золото (марка Зл 999,9), сталь (марка Ст. 3), мідь (марка ММ), латунь (марка Л 70). Поверхню електродів готували за стандартною методикою. В якості допоміжного електрода використовували платиновий електрод (марка Пл 99,9) з робочою поверхнею 2 cm^2 .

Вимірювання потенціалів здійснювали відносно хлорсрібного електрода порівняння марки ЭВЛ-1М1. Всі значення потенціалів перераховували по водневій шкалі. Визначення величини рН розчинів здійснювали за допомогою рН-метра рН-673М. Морфологію отриманих зразків покриттів вивчали за допомогою ефектронного мікроскопу ПМТ-3.

Вольт-амперні характеристики та хронопотенціометричні виміри одержували за допомогою імпульсного потенціостату ПИ-50-1.1 із програматором ПР-8. Зміни електричного струму або напруги фіксували самописним приладом ЛКД-4. Реєстрований струм при цьому відносили до геометричної поверхні досліджуваного зразка. Нестационарні поляризаційні залежності одержували в широкому діапазоні швидкостей розгортки потенціалу $v_p = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Вихід за струмом для анодного і катодного процесу визначали гравіметричним методом після поляризації електрода заданою густиною електричного струму за допомогою стабілізованого джерела постійного струму. Вагу зразка (до і після експерименту) вимірювали на електронних вагах марки ВЛП-200г.

Результати та їх обговорення. Відомо, що метали підгрупи міді утворюють досить стійкі комплексні сполуки з тіокарбамідом [6, 7]. Комплексні іони для срібла і золота мають вигляд катіонів із зарядом +1. Найбільш стійкі ці комплекси в кислому середовищі з рН = 1 – 4. Тому для розробки електролітів сріблення і золотіння були обрані розчини тіокарбаміду з лимонною кислотою. Експериментально встановлено, що такі системи є досить стабільними при температурах 18 – 60 °С. Залежно від концентрації ліганду тіокарбамідні комплекси срібла і золота мають різні координаційні числа. Аніонні комплекси срібла з лимонною кислотою мають меншу стійкість у порівнянні з комплексними сполуками з тіокарбамідом [8].

Для дослідження кінетики катодних і анодних реакцій було проведено цикл вольтамперометричних вимірювань із подальшою графоаналітичною обробкою отриманих результатів.

На рисунку 1 наведені анодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, зняті на сріблі і золоті в даних розчинах. Концентрація тіокарбаміду і лимонної кислоти взяті в еквівалентному молярному співвідношенні. Масова концентрація солей металів у розчинах однакова – 1 г/дм³ (в перерахунку на метал). Рівноважні потенціали срібного і золотого електродів відповідно мають значення –0,021 В і +0,196 В.

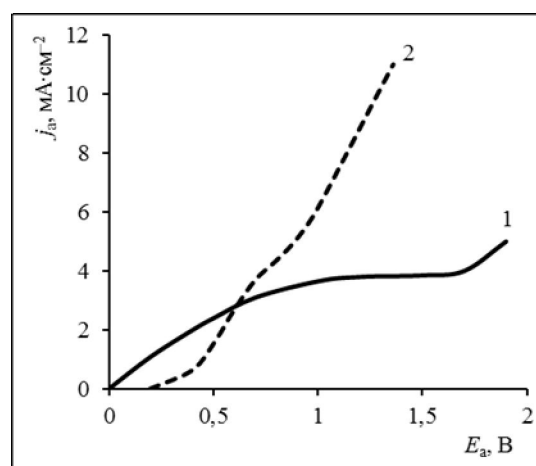


Рис. 1 – Анодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, зняті в розчинах, що містять 0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, при $t = 25$ °С, $v_p = 1 \cdot 10^{-2}$ В/с на електродах: 1 – Ag, 2 – Au.

Анодна поляризація кожного з електродів призводить до зростання густини струму і формування на кривих 1, 2 областей активного розчинення металів. Досягнення максимуму за струмом для перших висхідних гілок поляризаційних кривих характеризує граничну анодну густину струму. Подальше зростання струму після досягнення максимуму відповідає спільному перебіганню декількох електрохімічних реакцій:

анодному розчиненню металів і окисленню органічних речовин, присутніх в складі розчину електроліту.

Для визначення виду контролю анодного розчинення металів відповідні початкові ділянки поляризаційних кривих 1, 2 (рис. 1) були перебудовані у напівлогарифмічних координатах електрохімічної, дифузійної та змішаної кінетики. Найбільша лінійність перенапруги електрохімічної реакції від густини струму для цих залежностей проявляється в координатах змішаної кінетики, що показано на рисунку 2. Це означає, що анодні реакції на сріблі і золоті лімітуються не тільки на стадію іонізації, а також і стадією дифузії, тобто відведенням комплексних іонів металів в об'єм розчину електроліту.

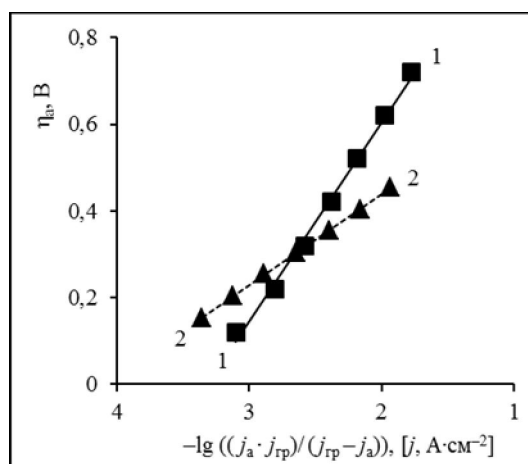


Рис. 2 – Інтерпретація анодних поляризаційних потенціодинамічних залежностей 1, 2 (рис. 1) у напівлогарифмічних координатах змішаної кінетики: 1 – Ag; 2 – Au.

На рисунку 3 показані катодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, одержані в кислих токарбамідно-цитратних електролітах на срібному і золотому електродах. Масова концентрація солей металів у розчинах однакова – 5 г/дм³ (у перерахунку на метал). Для забезпечення стійкості комплексів концентрація тіокарбаміду в розчинах збільшена пропорційно збільшенню концентрації металів.

Рівноважні потенціали, що реєструються на срібному і золотому електродах, відповідно складають 0,02 В і 0,34 В.

Катодна поляризація срібного і золотого електродів характеризується зростанням густини електричного струму до досягнення швидкісних максимумів (граничних густин струму). При цьому перебігає одна реакція – розряд комплексних катіонів металів. Потім формується ділянка граничного струму. Подальший зсув катодного потенціалу призводить до сумісного перебігання двох реакцій – осадження металів на граничному струмі та виділення газоподібного водню.

Обробка поляризаційних кривих 1, 2 (рис. 3) в напівлогарифмічних координатах показала, що при катодному відновленні срібла і золота найбільша лінійність залежності проявляється в координатах змішаної кінетики (рис. 4). Це означає, що електродна реакція лімітується як стадією дифузії, так і стадією переносу заряду. При цьому не виключається і внесок в сумарну перенапругу перенапруги хімічної стадії дисоціації комплексних катіонів металів.

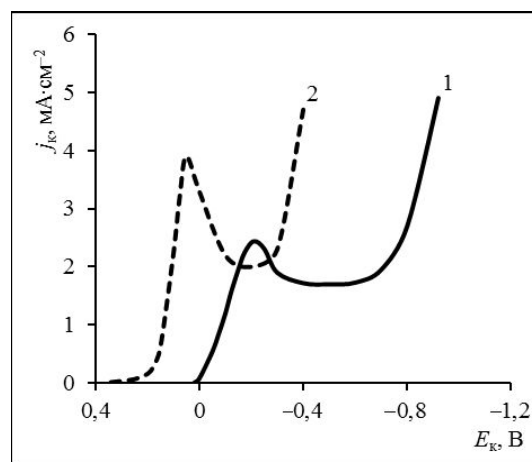


Рис. 3 – Катодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, зняті в розчинах, що містять 0,5 М CS(NH₂)₂, 0,1 М C₆H₈O₇, при $t = 25^\circ\text{C}$, $v_p = 1 \cdot 10^{-2}$ В/с на електродах: 1 – Ag, 2 – Au.

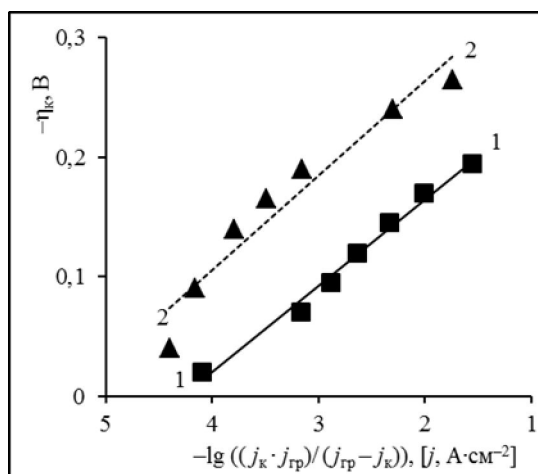


Рис. 4 – Інтерпретація катодних поляризаційних потенціодинамічних залежностей 1, 2 (рис. 3) у напівлогарифмічних координатах змішаної кінетики: 1 – Ag; 2 – Au.

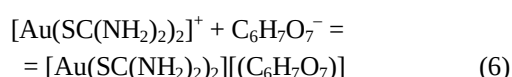
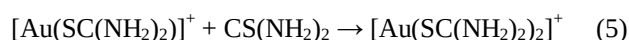
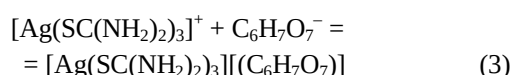
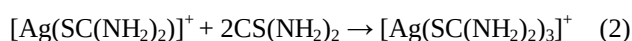
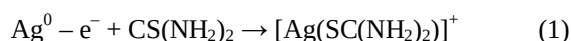
Екстраполяцією початкових ділянок залежностей 1, 2 (рис. 1 та рис. 3) у координатах електрохімічної кінетики визначено коефіцієнти a і b для реакцій на сріблі і золоті. Також визначені густини струму обміну j_0 , число електронів z , що беруть участь у реакції, коефіцієнт переносу заряду α . Кінетичні характеристики реакцій і розраховані константи нестійкості комплексних іонів металів K_n наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Кінетичні характеристики електрохімічних реакцій на срібному і золотому електродах та розраховані константи нестійкості комплексів срібла і золота з тіокарбамідом у кислих тіокарбамідно-цитратних електролітах

Метал	a, B	b, B	$j_0, A \cdot cm^{-2}$	α	z	K_n
Анодна реакція (іонізація металів)						
Ag	1,36	0,38	$3,0 \cdot 10^{-3,6}$	0,15	1	$2,1 \cdot 10^{-15,06}$
Au	1,00	0,25	$1,5 \cdot 10^{-4,0}$	0,24	1	$4,0 \cdot 10^{-25,15}$
Катодна реакція (розряд комплексних іонів металів)						
Ag	-0,47	-0,12	$1,1 \cdot 10^{-4,1}$	0,51	1	$5,4 \cdot 10^{-13,39}$
Au	-0,50	-0,10	$3,2 \cdot 10^{-5,0}$	0,59	1	$2,0 \cdot 10^{-22,5}$

Порівняння рівноважних потенціалів срібла і золота в розчинах із різними концентраціями компонентів показало, що значення цих потенціалів у більшій мірі залежать від концентрації іонів металів і тіокарбаміду, і в значно меншій мірі залежать від концентрації лимонної кислоти. Концентрація тіокарбаміду, як основного ліганду, впливає на перенапругу і на швидкість реакцій. Роль лимонної кислоти проявляється, перш за все, в кислому рН розчинів, що важливо для їх стабільності. В анодному процесі лимонна кислота забезпечує рівномірне розчинення срібла і золота і перешкоджає їх сольовій пасивації [9].

Розраховані порядки хімічних реакцій за реагентом (тіокарбамідом) для процесів іонізації та розряду іонів срібла і золота є близькими до 1. Тому припускається, що анодне розчинення металів перебігає за наступним механізмом, для срібла за реакціями (1 – 3), для золота за реакціями (4 – 6):



Початковими стадіями анодного процесу є іонізація металів і взаємодія їх однозарядних іонів з одною молекулою тіокарбаміду з утворенням комплексних катіонів. Потім в об'ємі електроліту відбувається приєднання ще одної або двох молекул тіокарбаміду зі збільшенням в комплексах їх координаційного числа. Далі комплексні катіони взаємодіють з аніонами лимонної кислоти з утворенням у розчині електроліту добре розчинних сполук.

Катодне відновлення срібла і золота відбувається за механізмом в послідовності, що є зворотною анодному процесу (реакції 1 – 6). Попередньої стадією є стадія дисоціації комплексних сполук, а потім слідує розряд іонів $[Ag(SC(NH_2)_2)]^+$ і $[Au(SC(NH_2)_2)]^+$ з приєднанням електрону і кристалізацією катодного осаду.

Також у роботі вивчено вплив на швидкість електродних реакцій концентрації солей металів у розчині, температури і перемішування. Встановлено, що на реакцію анодного розчинення срібла значно впливають температура і перемішування електроліту [10]. Це вказує на дифузійний контроль процесу. На анодне розчинення золота практично не впливає швидкість розгортки потенціалу, що вказує на контроль хімічної та електрохімічної стадії процесу.

Для швидкості катодного відновлення срібла і золота більш суттєвим є вміст солі металу та температура розчину. Перемішування електроліту при осадженні золотих покриттів не має суттєвого впливу, що вказує на гальмування катодної реакції на етапі хімічної та електрохімічної стадії. Таку різницю в кінетиці катодного відновлення металів можна пояснити більшій стійкістю тіокарбамідних комплексів золота в порівнянні з аналогічними комплексами срібла.

На рисунку 5 представлені катодні хронопотенціограми, зняті в кислому тіокарбамідно-цитратному електроліті сріблення при заданих густинах струму. При поляризації електрода постійним струмом відзначається зсув його потенціалу від рівноважного значення в електронегативну область потенціалів.

У перші 100 с величина потенціалу стабілізується, а потім, протягом всього часу електролізу, залишається постійною. Чим більше струм поляризації, тим більш негативний потенціал катода, тим більше часу витрачається на його стабілізацію. Осадження срібла в гальваностатичному режимі характеризується стабільністю процесу та максимальним виходом за струмом (до 100 %). З наближенням робочої густини струму до граничної густини, вихід за струмом знижується до 88 %. Встановлено, що з даного електроліту в стаціонарному режимі можливе отримання якісних срібних осадів на сріблі, міді та їх сплавах.

Катодне осадження золота в гальваностатичному режимі показано на рисунку 6.

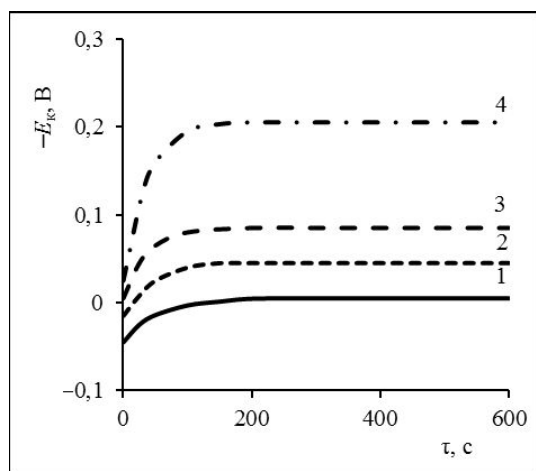


Рис. 5 – Катодні хронопотенціограми, зняті на срібному електроді в розчині, що містить 0,25 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 5 г/дм³ Ag (у перерахунку на метал), $t = 25^\circ\text{C}$, при густинах струму: 1 – 0,5 мА/см²; 2 – 0,75 мА/см²; 3 – 1,0 мА/см²; 4 – 1,5 мА/см².

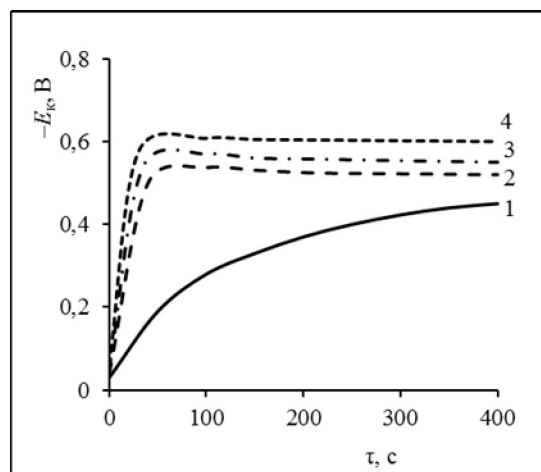
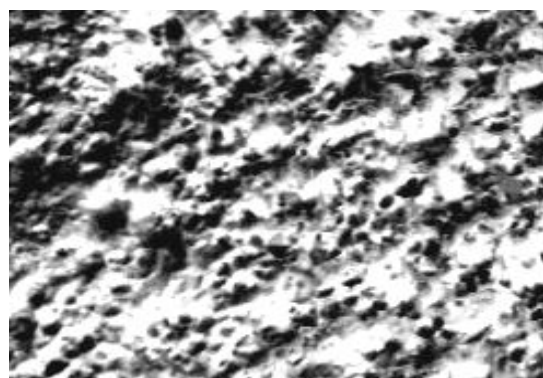


Рис. 6 – Катодні хронопотенціограми, зняті на золотому електроді в розчині, що містить 0,5 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 5 г/дм³ Au (у перерахунку на метал), $t = 25^\circ\text{C}$, при густинах струму: 1 – 0,65 мА/см²; 2 – 0,95 мА/см²; 3 – 1,15 мА/см²; 4 – 1,45 мА/см².

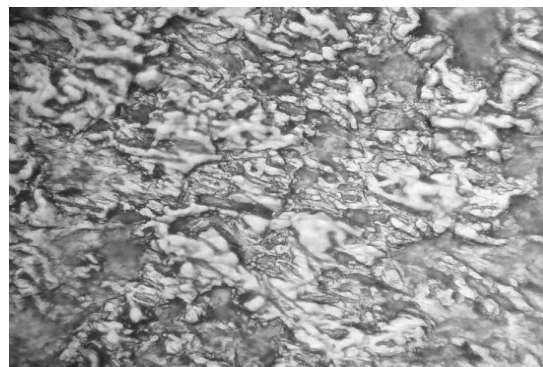
Чим вище заданий електричний струм, тим більше відхилення потенціалу відновлення золота від рівноважного потенціалу в бік електронегативних значень, тим менше період стабілізації потенціалу. Через початкові 50 с потенціал осадження золота стабілізується і підтримується постійним на протязі всього часу електролізу.

Підвищення температури розчину електроліту до 50 – 60 °C дозволяє значно підвищити робочу густину струму (в 2 – 3 рази). Катодний вихід за струмом при цьому близький до 100 %, але при занадто високих густинах струму він може зменшуватися.

В роботі експериментально одержані покриття сріблом на міді та її сплавах, а також покриття золотом на сріблі. Для усунення контактного виділення металів на основах із більш електронегативним потенціалом деталі завантажувалися в електроліт під струмом. Ударний струм, як відомий технологічний захід, не застосовувався. На рисунку 7 (а, б) показані результати мікроскопічного аналізу одержаних електролітичних покриттів. З рисунку видно, що вони мають рівномірну дрібнокристалічну структуру. Отримані осадки срібла і золота є щільними, мають гарний вид та високу адгезію до основи, що підтверджено відповідними способами перевірки якості покриттів.



а



б

Рис. 7 – Морфологія покриттів, одержаних із кислих тіокарбамідно-цитратних електролітів: а – покриття сріблом, основа – мідь; б – покриття золотом, основа – срібло.

При проведенні процесів сріблення і золотіння використовували розчинні (срібні і золоті) аноди. Анодний процес на них перебігає стабільно, без утворення пасивної плівки, з високим виходом за струмом 95 – 99 %. Застосування нерозчинних анодів є недоцільним, тому що в цьому разі на анодах буде відбуватися окислення тіокарбаміду і цитрат-іонів, а це погіршує склад розчинів і роботу електролітів. Встановлено, що кислі тіокарбамідно-цитратні електроліти мають високу розсіювальну здатність, тому їх можна використовувати для деталей складного профілю.

Висновки.

Тіокарбамідно-цитратні розчини з $\text{pH} = 1 - 4$ є цілком придатними для створення на їх основі нових, доступних, ефективних і екологічно безпечних електролітів сріблення і золотіння.

Для приготування цих електролітів використовуються прості солі металів. Однак за рахунок їх розчинення в розчині тіокарбаміду утворюються достатньо стійкі комплексні сполуки катіонного типу. Лимонна кислота сприяє стабільності розчинів.

Активне розчинення металів зумовлено сумісною присутністю тіокарбаміду і лимонної кислоти в розчині електроліту. Анодний процес при невеликих густинах струму перебігає без пасивації електродів та без окислення на них органічних речовин. Це має велике значення для якісної і тривалої роботи анодів.

Кінетика електродних реакцій на сріблі і золоті в даних електролітах підкорюється закономірностям змішаної кінетики. Але для анодного процесу більш характерним є дифузійний контроль, а для катодного процесу – змішаний контроль із гальмуванням процесу на стадії попередньої хімічної реакції, тобто дисоціації комплексів металів.

Заряд комплексних катіонів срібла і золота у вказаних розчинах дорівнює +1. Тому розчинення на аноді та відновлення на катоді відбувається з максимальним електрохімічним еквівалентом. Це сприяє підвищенню енергоефективності процесу електролізу.

Швидкість катодної реакції можна підвищити за рахунок збільшення вмісту металу в електроліті та за рахунок нагріву розчину до $t = 40 - 50^\circ\text{C}$.

Таким чином, запропоновані кислі тіокарбамідно-цитратні електроліти можуть бути важливим альтернативним рішенням із питання заміни токсичних ціанідних електролітів сріблення і золотіння на менш ефективні, але більш екологічні електроліти.

Список літератури

1. Пури́н Б. А. Комплексные электролиты в гальванотехнике / Б. А. Пури́н, В. А. Цера, Э. А. Озола. – Рига: Лиесма, 1978. – 264 с.
2. Берсирова О. Л. Электроосаждение серебра: монография / О. Л. Берсирова, С. В. Бык, В. С. Кублановский. – К.: МИЦ МЕДИНФОРМ, 2013. – 168 с.
3. Пат. 2536127 С2 Российская Федерация, МПК С 25 D 3/46. Кислый электролит для серебрения / Терешкин В. А., Григорьева Л. Н., Фантгоф Ж. Н.; заявитель и патентообладатель ООО «Санкт-Петербургский Центр «Элма» (Электроникс Менеджмент)» – № 2010108653/02; заявл. 09.03.10; опубл. 20.12.14, Бюл. № 35.
4. А. с. 679649 СССР, МПК С 25 D 3/46. Электролит серебрения / Т. Н. Ивонина, Р. А. Игнатьев, А. А. Михайлова, А. В. Глущенко (СССР). – № 2587543/02; заявл. 03.03.78; опубл. 15.08.79, Бюл. № 30.
5. Пат. 31325 Україна, МПК С 25 D 3/00. Электролит золотіння / Смірнова О. Л., Ніконов А. Ю., Байрачний Б. І.; заявник і патентовласник НТУ «ХПІ»; – заявл. 12.06.07; опубл. 10.04.08, Бюл. № 7.
6. Пятницкий И. В. Аналитическая химия серебра / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан. – М.: Наука, 1975. – 264 с.
7. Бусев А. И. Аналитическая химия золота / А. И. Бусев, В. М. Иванов. – М.: Наука, 1973. – 274 с.
8. Смирнова О. Л. Анодное поведение металлов подгруппы меди в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах / О. Л. Смирнова, Ю. Л. Кутенко, Е. С. Лазаренко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 40. – С. 155 – 161.
9. Зоти Т. Электродные процессы на металлах подгруппы меди в растворах на основе органических лигандов / Т. Зоти, О. Л. Матрунчик, О. Л. Смирнова // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Х.: НТУ «ХПІ», 2015. – С. 198 – 199.
10. Смирнова О. Л. Анодные процессы на серебряном электроде в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах / О. Л. Смирнова, М. А. Беляк // Вісник НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 96 – 101.

References (transliterated)

1. Purine B. A., Cera V. A., Ozola E. A. *Complexniye electrolity v galvanotekhnike* [Complex electrolytes in electroplating]. Riga, Li-esma Publ, 1978, 264 p.
2. Bersirova O. L., Byk S. V., Kublanovskij V. S. *Jelegtroosazhdenie serebra* [Electroplating of silver]: monografija. Kiev, MIC MEDINFORM, 2013, 168 p.
3. Patent RU 2536127 S2, MPK C 25 D 3/46 / (RU). *Kislyj jelektrolit dlja serebrenija*.
4. A. S. 679649 SSSR, MPK S 25 D 3/46 / *Jelektrolit serebrenija*.
5. Patent UA № 31325, MPK S 25 D 3/00 / (UA). *Elektrolit zolotinnja*.
6. Pytnitsky I. V., Suhan V. V. *Analiticheskaya khimiya serebra* [Analytical chemistry of silver]. Moscow, Nauka Publ., 1975, 264 p.
7. Busev A. I., Ivanov V. M. *Analiticheskaja himija zolota* [Analytical chemistry of gold]. Moscow, Nauka Publ., 1973, 274 p.
8. Smirnova O. L., Kutenko Ju. L., Lazarenko E. S. *Anodnoe povedenie metallov podgruppy medi v kislyh tiokarbamidno-citratnyh rastvorah* [Anodic behavior of subgroup copper metals in acid thiourea-citrate solutions]. Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2013, No 40, pp. 155 – 161.
9. Zoti T., Matrunchik O. L., Smirnova O. L. *Jelektrodnye processy na metallah podgruppy medi v rastvorah na osnove organicheskikh ligandov* [Electrode processes on metals of the copper subgroup in solutions based on organic ligands]. Suchasni problemy elektrohimiї: osvita, nauka, vyrobnyctvo: zbirnyk naukovykh prac'. Kharkov, NTU "KhPI", 2015, pp. 198 – 199.
10. Smirnova O. L., Beljak M. A. *Anodnye processy na serebrjanom jelektrode v kislyh tiokarbamidno-citratnyh rastvorah* [Anodic processes on a silver electrode in acidic thiourea-citrate solutions]. Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2016, No 35 (1207), pp. 96 – 101.

Надійшла (received) 03.12.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Електролітичне осадження срібних і золотих покриттів із комплексних електролітів на основі органічних лігандів / О. Л. Смірнова, В. І. Юсов, В. С. Шитов // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 72 – 78. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Электролитическое осаждение серебряных и золотых покрытий из комплексных электролитов на основе органических лигандов / О. Л. Смирнова, В. И. Юсов, В. С. Шитов // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 72 – 78. – Библиогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Electrolytic deposition of silver and gold coatings from complex electrolytes based on organic ligands / O. L. Smirnova, V. I. Yusov, V. S. Shitov // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No 49 (1270). – P. 72 – 78. – Bibliogr.: 10 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Смірнова Ольга Леонідівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; тел.: (066) 48-93-775; e-mail: oleleo1970@gmail.com

Смирнова Ольга Леонидовна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры технической электрохимии; тел.: (066) 48-93-775; e-mail: oleleo1970@gmail.com

Smirnova Olga Leonidovna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D), Docent, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Associate Professor at the Department of Technical Electrochemistry; tel.: (066) 48-93-775; e-mail: oleleo1970@gmail.com

Юсов Володимир Ігоревич – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (099) 640-53-66; e-mail: yusovvova@mail.ru

Юсов Владимир Игоревич – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», студент; тел.: (099) 640-53-66; e-mail: yusovvova@mail.ru

Yusov Vladimir Igorevich – National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, student, tel.: (099) 640-53-66; e-mail: yusovvova@mail.ru

Шитов Віталій Сергійович – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (063) 64-55-253; e-mail: vitalik.shitov.15@gmail.com

Шитов Виталий Сергеевич – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», студент; тел.: (063) 64-55-253; e-mail: vitalik.shitov.15@gmail.com

Shitov Vitaliy Sergeevich – National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, student, tel.: (063) 64-55-253; e-mail: vitalik.shitov.15@gmail.com

УДК 66.092.89

*І. В. ХИТРОВА, Т. Б. НОВОЖИЛОВА***УТИЛІЗАЦІЯ ГІДРОЛІЗНОГО ЛІГНІНУ В ЯКОСТІ СТРУКТУРУЮЧОЇ ДОБАВКИ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ ВУГЛЕЦЬ-МЕТАЛЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ СИСТЕМ**

Технічний гідролізний лігнін відноситься до найбільш крупних відходів гідролізного виробництва і складає 30 – 40 % сировини, що переробляється. Тому розробка нових напрямків його утилізації є актуальною задачею. Метою даної роботи було вивчення можливості регулювання однорідності вуглець-металевих композиційних систем, які знаходять широке використання у багатьох галузях промисловості, в тому числі і як сировина для синтезу алмазів, шляхом введення в них на стадії приготування гідролізного лігніну як добавки, що структурує.

Ключові слова: лігнін, вуглець-металева композиція, коксування, однорідність, показник неоднорідності, добавка, що структурує.

Технический гидролизный лигнин относится к наиболее крупным отходам гидролизной промышленности и составляет 30 – 40 % от перерабатываемого сырья. Поэтому разработка новых направлений его утилизации является актуальной задачей. Целью данной работы было изучение возможности регулирования однородности углерод-металлических композиционных систем, которые находят широкое применение во многих отраслях промышленности, в том числе и как сырьё для синтеза алмазов, путем введения в них на стадии приготовления гидролизного лигнина в качестве структурирующей добавки.

Ключевые слова: лигнин, углерод-металлическая композиция, коксование, однородность, показатель неоднородности, структурирующая добавка.

During the process of reprocessing wood on the hydrolized and biochemical plants plenty of wastes appears as the hydrolized lignin (approximately 30 % of the done wood). On this time only 5 % lignin used as a bad quality fuel, and other practically are not used. The carried out experiments of lignin utilization as structure-forming addition for adjusting homogeneity of the system at the process of creation carbon-metal compositions (CMC). One of more important tasks that stand before modern science is a production of composition materials with the beforehand set properties, with the complex of increased mechanical, physical and special properties in the wide interval of temperatures and in various terms. For solving these tasks, great attention is spared to carbon materials that find application in different industries of technique both independent objects and in combination with metals. One of basic technological problems at the creation of carbon-metal compositions (CMC) there is an attainment of uniform distribution of particles of metallic powder in the volume of composition material, since at high temperatures metal settles in molten pitch. The carried out experiments reveal expediency of adjusting of homogeneity of CMC, made by coking of oilstock, by injection to the system on the stage of coking of addition of the hydrolized lignin. The developed method of adjusting of homogeneity of CMC is based on the increase of structural-mechanical strength and viscosity of the system and creation active dynamic obstacles on the way of sedimentation metallic parts.

Keywords: lignin, carbon-metal composition, coking, homogeneity, inhomogeneity index, structuring additive.

Вступ. Прагнення людства досягнути високих рубежів у науці, виробництві безпосередньо зв'язане із збільшенням споживання великої кількості матеріальних ресурсів, паливних, рудних, лісових, сільськогосподарських матеріалів, прісної води та ін. В той же час недосконалість виробництва призводить до того, що значна частина добутих ресурсів і напівпродуктів, для яких до моменту розробки технології не знайдено раціональне застосування, зазвичай називають відходами, хоча по суті ці напівпродукти чи промпродукти – результат незавершеного виробництва. Відходи гідролізної промисловості не тільки знижують ефективність виробництва, але і забруднюють навколишнє середовище та впливають на організм людини. Отже, в гідролізній промисловості, як і в інших галузях, необхідне створення безвідходної технології, безвідходного виробництва.

Використання відходів гідролізної промисловості дозволяє отримати не лише великий техніко-економічний, але і значний соціальний ефект від зменшення чи попередження забруднення середовища проживання. В першу чергу при розробці напрямків утилізації не-

обхідно враховувати вуглецевмісну природу цих матеріалів та їх реакційну активність.

Технічний гідролізний лігнін відноситься до найбільш великотонажних відходів гідролізного виробництва і складає 30 – 40 % сировини, що переробляється.

Гідролізний лігнін являє собою твердий залишок після обробки деревини та рослинних сільськогосподарських відходів 0,5 – 40 % розчином сірчаної кислоти методом перколяції через шар матеріалу при температурі 180 – 190 °C і тиску 1,2 – 1,5 МПа в апаратах періодичної та безперервної дії [1 – 2].

Постановка задачі. В теперішній час визначилось чотири основних напрямки промислового використання гідролізного лігніну: в натуральному вигляді; шляхом хімічної переробки; шляхом термічної переробки; як енергетичного палива [3 – 7].

Розглянуті вище методи реально придатні для ліквідації порівняно невеликої кількості накопиченого лігніну і навряд чи можуть кардинально вирішити проблему його утилізації. Тому розробка нових напрямків утилізації гідролізного лігніну є актуальною

задачею.

Нами було проведено експерименти по утилізації лігніну в якості структуруючої добавки при отриманні вуглець-металевих композиційних систем. Як відомо, одним із найважливіших завдань, що стоять перед сучасною наукою, є виробництво композиційних матеріалів з задалегідь заданими властивостями, з високим комплексом підвищених механічних, фізичних та спеціальних властивостей у широкому інтервалі температур і в різноманітних умовах.

Для вирішення даних задач все більшу увагу дослідників займають вуглецеві матеріали, які знаходять широке застосування в різноманітних галузях техніки в якості як самостійних об'єктів, так і в композиції з металами [8 – 11].

Однією із основних технологічних проблем при одержанні вуглець-металевих композицій (ВМК) являється досягнення рівномірного розподілу частинок металічного порошку в об'ємі композиційного матеріалу, оскільки при високих температурах метал осідає в розплавленому пеку.

Мета роботи. Метою даної роботи було регулювання однорідності ВМК систем, що являються сировиною для синтезу алмазних шліфпорошків.

Однорідність – одна із найважливіших характеристик ВМК, що визначає можливість подальшого використання їх в практичних цілях. Лише рівномірне розподілення по всьому об'єму металу робить можливою його повноцінну участь в процесі структуроутворення вуглецевої речовини, оскільки область переробленого вуглеводню являє собою сферу, що складається із концентраційних зон, що оточують ділянки знаходження вихідних металевих часток. Отже, при сприятливих умовах розподілення металу в матриці із недосконалого вуглецевого матеріалу реакція їх взаємодії буде розповсюджуватись рівномірно по всім напрямкам.

Методика експерименту. Регулювання однорідності ВМК здійснювалося введенням в масу, що коксується, структуруючих добавок – лігніну та сажі.

Схема експериментальної лабораторної установки коксування представлена на рисунку 1. Установка складається із циліндричного реактора вертикального типу 1, що обігрівается електропідією 2. Реактор жорстко з'єднаний відвідною трубою з холодильником – конденсатором 3 типу «труба в трубі» з водяним протиточним охолодженням.

Конденсат із холодильника попадає в скляний приймальник 4. Газова лінія включає барботер 5 і газовий лічильник 6. Установка забезпечена засобами вимірювання та регулювання параметрів процесу. Реактори, що виготовлені із термостійкого скла, являють

собой вертикальну циліндричну ємкість, забезпечену відвідним похилим патрубком, карманом термопари та центральним отвором для заправки сировинної композиції, що закривається в процесі коксування пробкою на шліфі.

Для проведення експериментів, що потребують однакового режиму, застосовувались реактори діаметром 25 мм і спеціально виготовлена багатосекційна електронагрівальна піч, конструкція якої дозволяє проводити коксування десяти зразків одночасно.

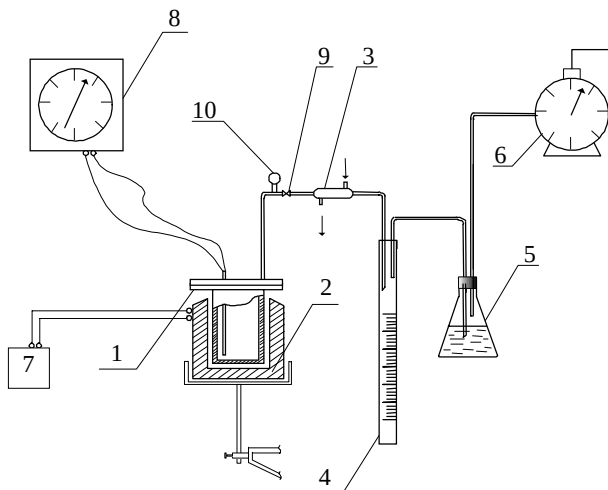


Рис. 1 – Схема лабораторної установки коксування

Нагрів секцій здійснювався від спільної ніхромової спіралі, намотаної таким чином, що забезпечувались ідентичні температурні режими в кожній із секцій. Перепад температур при максимальному нагріві не перевищував 7 °С, при мінімальному – 3 °С. Застосування скляних реакторів дозволило визначити показник неоднорідності композиції, не витягуючи її із реактора.

Гомогенізовані суміші нафтового пеку, подрібнені менш ніж 250 мкм, модельного залізного порошку, подрібненого до 100 – 250 мкм, що містять структуруючу добавку в кількості від 0 до 30 % мас, загрузжали в реактор і включали обігрів. Коксування сировинної суміші проводили на протязі 180 хв. при температурі 460 – 480 °С та атмосферному тиску. Нагрів реакційної маси до кінцевої температури здійснювали із швидкістю 2,5 град/хв. Кількість залізного порошку у всіх дослідях залишалася постійною і складала 40 % мас.

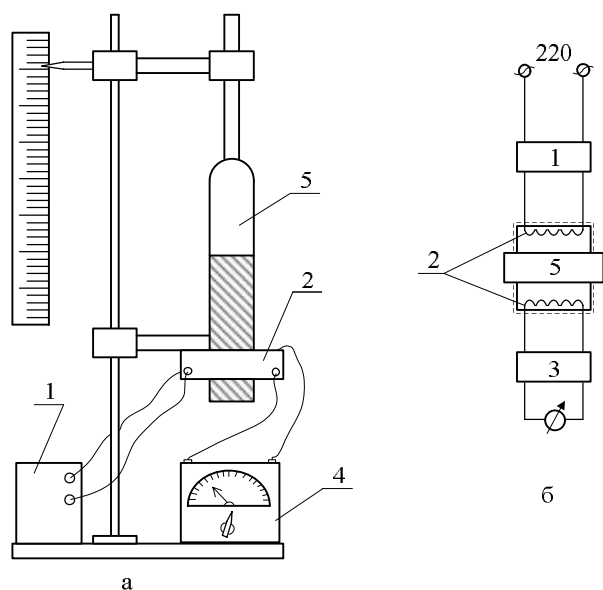
В результаті в нафтових залишках накопичуються міцні зв'язки, а слабкі щезають. Цей відбір зв'язків по міцності і визначає безперервне ущільнення їх молекулярної структури, що обумовлює її міцність.

Про закінчення процесу коксування судили по зупиненню виділення рідких фракцій.

Після цього температуру в реакторі підвищували до 500–510 °С та просушували масу на протязі 120 хв.

Метод оцінки однорідності ВМК по зміні магнітної проникності середовища. Для визначення ступеня однорідності композицій, що містять метал, який володіє магнітними властивостями, нами розроблено прилад та методику, що дозволяють визначити концентрацію магнітного металу в одиниці об'єму композиції.

Схема приладу представлена на рисунку 2.



1 – блок живлення, 2 – котушка індуктивності,
3 – перетворюючий пристрій, 4 – міліамперметр, 5 – зразок
Рис. 2 – Прилад для визначення однорідності ВМК:
а – загальний вид, б – котушка індуктивності.

Принцип роботи приладу ґрунтується на вимірюванні магнітної проникності середовища в магнітному полі котушки індуктивності. Котушка індуктивності складається із двох обмоток – обмотки живлення та вимірювальної. На обмотку живлення подається напруга змінної частоти величиною 5 В. При цьому у вимірювальній обмотці індуктується змінна напруга, величина якої визначається об'ємним вмістом металу, що знаходиться в полі дії котушки. Конструктивно котушка виконана у вигляді тонкого екранованого кільця з внутрішнім наскрізним отвором діаметром 30 мм. Величина вихідної напруги вимірювалась міліамперметром, включеним через перетворюючий пристрій.

Отриманий коксуванням зразок ВМК після охолодження до кімнатної температури, не витягуючи із скляного реактору, переміщували в полі котушки індуктивності, вимірюючи його магнітну проникність в різноманітних точках по висоті зразку.

Об'єкти дослідження. Для отримання ВМК використовувався нафтовий пек, отриманий термополіконденсацією смоли піролізу вуглеводневих газів Лісчанського нафтопереробного заводу.

Цей продукт був вибраний як сировина коксування, виходячи із підвищених вимог до структури вуглецевих матеріалів – сировини для синтезу алмазів. Така важка, високоароматизована сировина дистилятного походження характеризується високою концентрацією поліциклічних ароматичних вуглеводнів, коксування яких дає кокс найбільш упорядкованої структури. Перевагою дистилятної сировини є також відсутність природних асфальтенів, що утворюють при коксуванні кокс найменш сприятливої губчастої структури.

В якості вуглецевої структуруючої добавки використовували лігнін Київського картоно-паперового комбінату. Вихідний лігнін підсушували до вологості 40 %, подрібнювали і відбирали фракцію 1 – 250 мкм.

Лігнін має сильно розвинуту внутрішню капілярну систему, яка визначає його високу реакційну здатність, гігроскопічність і водопоглинання.

Загальний об'єм пор лігніну в інтервалі радіусів від 50 до 300000 Å складає 0,75 см³/г. Максимум об'єму пор припадає на досить широкий інтервал радіусів – від 3000 до 300000 Å. Гігроскопічність лігніну 110 – 120 мг/г, водопоглинення 0,85 – 1,1 см³/г.

Результати експерименту та їх обговорення. 3 метою виявлення впливу концентрації вуглецевих структуруючих добавок на однорідність ВМК була проведена серія експериментів, в яких кількість добавки змінювалась від 0 до 30 % мас. Металевий порошок застосовувався у вигляді порошку, подрібненого менш ніж 250 мкм. Кількість його у всіх дослідах залишалась однаковою і складала 40 % мас. Реакційну масу до кінцевої температури коксування розігрівали із швидкістю 2,5 град/хв. Результати експериментів представлені на рисунку 3.

Крива, представлена на рисунку 3, може бути умовно розділена на дві частини. Дію структуруючої добавки на першій ділянці можна пояснити утворенням складних агрегатів, ядром яких являється частинка добавки, а низькокиплячі складові пеку утворюють сольватну оболонку.

Структурно-механічна міцність нафтових дисперсних систем визначається, головним чином, товщиною сольватної оболонки, що утворюється навкруг частин твердої фази, яка складається із смол та ароматичних вуглеводнів і володіє специфічними властивостями. Такі оболонки мають деяку пружність, притаманну твердому тілу, і викликають розклинюючий тиск, який діє на частинки твердої фази, прагнучи їх

розсунути, відштовхнути один від одного. Чим менша товщина сольватної оболонки, тим вища структурно-механічна міцність системи [12, 13].

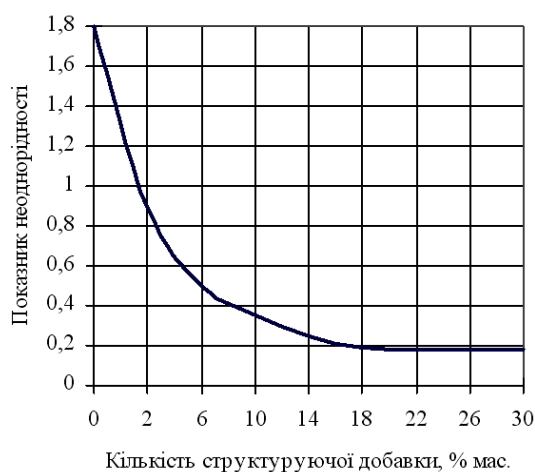


Рис. 3 – Залежність показника неоднорідності ВМК від кількості вуглецевих структуруючих добавок (гідролізний лігнін)

По мірі збільшення кількості добавки система на першій ділянці зазнає поступового переходу із вільно-дисперсного стану, коли вона має низьку структурно-механічну міцність, що робить ймовірним розшарування її на фази, в зв'язано-дисперсний стан. На даному етапі відбувається формування суцільної просторової сітки з високою міцністю, всередині якої в іммобілізаційному вигляді міститься дисперсійне середовище. Зміна граничної напруги зсуву, яка являється показником структурно-механічної міцності системи, по мірі збільшення кількості добавки показана на рисунку 4.

У відповідності із формулою Ейнштейна:

$$v = v_1(1 + 2,5\phi), \quad (1)$$

де: v – в'язкість дисперсної системи; v_1 – в'язкість дисперсійного середовища; ϕ – об'ємна концентрація дисперсної фази.

В дисперсійному середовищі в'язкість системи не являється постійною і по мірі збільшення об'ємного вмісту дисперсної фази вона зростає і стає достатньою для підтримки частин металу у зваженому стані аж до моменту утворення каркасу коксового пірога.

За рахунок цього метал не осідає у розплавленому пеку, а задовільно розподіляється у всьому об'ємі маси, що коксується.

Можливість утворення та збереження стійких коагуляційних структур визначається, насамперед, виникненням контактів між дисперсійними фазами.

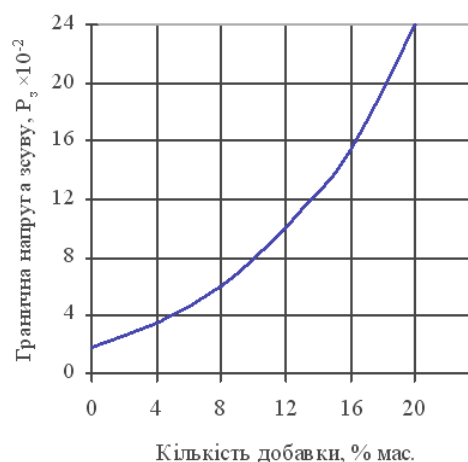


Рис. 4. – Залежність граничної напруги зсуву від кількості структуруючої добавки

При цьому сила зчеплення в контактах між ними має бути достатньою, щоб виключити седиментацію частин металічного порошку під дією сили вогкості.

У відповідності із теорією прилипання конденсованих фаз [14], формула для визначення сили зчеплення між частинками сферичної форми має вигляд:

$$F_3 = 2\pi \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} (2\sigma_{13} - \sigma_{11}), \quad (2)$$

де: r_1 та r_2 – радіуси контактуючих часток; σ_{13} – енергія Гіббса одиниці поверхні розділу твердого тіла та дисперсійного середовища, тобто поверхневий натяг; σ_{11} – енергія Гіббса одиниці поверхні на границі контактуючих твердих тіл, якщо вони тотожні.

У випадку $r_1 = r_2$:

$$F_3 = \pi r (2\sigma_{13} - \sigma_{11}) = \pi r \Delta\sigma. \quad (3)$$

На другій ділянці добавка не впливає структуруючи, а виконує роль наповнювача. Володіючи низькою насипною щільністю, вона повністю заповнює об'єм пеку, за рахунок чого попереджується осідання металу.

Енергію зв'язку E та силу зміщення F_3 , зокрема, сферичних частин, можна розрахувати, знаючи енергію міжмолекулярної взаємодії конденсованих систем [15]:

$$E = \frac{-A \cdot r}{12H}, \quad (4)$$

$$F_3 = \frac{A \cdot r}{12H}, \quad (5)$$

де: A – константа міжмолекулярної взаємодії конденсованих тіл; r – радіус часток; H – відстань між частками.

В останні роки експериментально методом схрещених ниток показано, що на малих відстанях молекулярне притягування $F_3 \approx A/H^2$, а на великих $F_3 \approx B/H_3$.

Розрахунок по наведеним вище співвідношенням показує, що для коагуляційного контакту, утвореного частинками твердої фази через рівноважний по товщині прошарок рідкого дисперсійного середовища, F_3 складає $10^{-8} - 10^{-12} H$ (перша ділянка кривих).

При безпосередньому атомному контакті між частинками $F_3 \approx 10^{-7} - 10^{-9} H$.

Таким чином, по мірі збільшення концентрації структуруючої добавки та переходу від розбавлених систем в область висококонцентрованих дисперсних систем можна виділити ряд найбільш вірогідних станів, що характеризуються фіксованою відстанню між частинами дисперсійних фаз H та, відповідно, рівнем енергії та сили взаємодії між частками:

1. Відстань $H > H_2$, де H_2 відповідає положенню дальнього енергетичного мінімуму. Дисперсійна система кінетично стійка, неструктурована, $F_3 = 0$, володіє низьким значенням в'язкості для попередження осідання часток металічного порошку. Цей стан характерний для малококонцентрованих систем.

2. $H = H_2$ – частинки зафіксовані у структурній сітці в положенні подальшої коагуляції. Дисперсна система слабоструктурована $F_3 \approx 10^{-9} - 10^{-11} H$.

3. $H = H_1$ – відповідає сильним гідрофобним взаємодіям $F_3 \approx 10^{-8} - 10^{-9} H$ з фіксацією частинок в положенні близької коагуляції в результаті подолання енергетичного бар'єру між ними, що характерно для висококонцентрованих систем.

4. $0 < H < H_1$ – зближення частинок на відстань декількох (2–5) адсорбованих на поверхні частинок моношарів дисперсійного середовища, тобто в зону зростаючого розклинюючого тиску. Це положення частинок характерне для висококонцентрованих систем при гранично великій концентрації дисперсної фази у дисперсійному середовищі.

5. $H \leq (3-4) \cdot 10^{-10} \text{ м}$ – безпосередній атомний контакт, виникаючий в гранично заповнених системах при пробі адсорбційних шарів (сольватних оболонок) в результаті подолання їх розклинюючого тиску.

Перші три стани виникають по мірі підвищення концентрації структуруючих добавок в межах першої

ділянки кривих (0–20 % мас.), а друга ділянка (> 20 % мас.) характеризується двома останніми станами.

Однак введення добавки в кількості більше 20 % мас. негативно впливає на процес коксування. Як відомо [12], маса, що коксується, являє собою складну колоїдну систему, що містить газову, рідку та тверду фази. Тверда фаза утворюється в результаті зіткнення осколків молекул асфальто-смолистих речовин, які розпалися при їх достатній концентрації в рідкій фазі. Виниклі коксові зародки в подальшому ростуть, перетворюючись в макроскопічні частинки – агрегати конденсованих ароматичних вуглеводнів. На поверхні твердих частинок карбоїдів адсорбуються осколки складних молекул, що розпалися, при допомозі яких в подальшому розрізнені частинки карбоїдів зшиваються в міцну суцільну масу. При цьому відстань між зернами карбоїдів має бути певної величини. Присутність великих кількостей добавки збільшує відстань між карбоїдами, внаслідок чого зв'язуючого матеріалу недостатньо для зшивання частинок в суцільну масу. При цьому коксування завершується на поверхні розрізнених частин, виникає «автономне» коксування. Кокс виходить пухкий, з малою механічною міцністю та низької якості.

В процесі термічної деструкції нафтових залишків в результаті хімічних перетворень відбувається безперервна та необоротна зміна складу і відношення об'ємів дисперсної фази $V_{\text{д.ф.}}$ і дисперсійного середовища $V_{\text{д.с.}}$ за рахунок переходу асфальтенів, смол і поліциклічних ароматичних вуглеводнів із дисперсійного середовища в дисперсну фазу та відведення частини продуктів деструкції із зони реакції. В'язкість таких дисперсійних систем змінюється у відповідності з видозміненою формулою Ейнштейна [15]:

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \left(1 + 0,5 \frac{\Phi}{1-\Phi} \right) \left(1 + a \frac{\Phi}{1-\Phi} + e \frac{\Phi^2}{(1-\Phi)^2} + \dots \right), \quad (6)$$

де: ν – в'язкість дисперсної системи; ν_1 – в'язкість дисперсійного середовища; Φ – відношення об'єму дисперсної фази до загального об'єму дисперсної системи.

По мірі підвищення нагріву системи внаслідок утворення рідких (мезофаза) та твердих агрегованих частинок, збільшення відношення $V_{\text{д.ф.}} / V_{\text{д.с.}}$ та зниження атомного відношення Н/С отримується в'язка, пластична та еластична маса, в якій частинки ще не з'єднані одна з одною.

При подальшому підвищенні температури проходить встановлення хімічних зв'язків між частинками з утворенням твердої фази. В даному випадку міжчасткові прошарки рідини поступово щезають, що призводить до зростання надмолекулярних структур та частинок металевго порошку, що утримуються з їх допомогою в об'ємі системи, зникненню тиксотропії, властивості коагуляційним структурам, зростанню міцності контактних взаємодій і отримання високоміцної системи з рівномірно розподіленими в об'ємі вуглецевої матриці частинами металевго порошку.

Висновки.

Розроблені прилад та методики, що дозволяють оцінити ступінь однорідності ВМК по рівномірності розподілу частинок металевго порошку в об'ємі вуглецевої матриці.

Для оцінки однорідності ВМК запропоновано використовувати показник неоднорідності.

Розробка даного приладу дозволила значно спростити процес дослідження шляхів отримання однорідних ВМК – сировини для синтезу алмазів.

Розроблені методи регулювання однорідності ВМК, що ґрунтуються на:

- збільшенні структурно-механічної міцності та в'язкості системи;
- створенні активних динамічних перешкод на шляху седиментації металічних частинок.

Проведені експерименти показали доцільність регулювання однорідності вуглець-металевих композиційних систем, одержуванних коксуванням нафтової сировини, шляхом введення добавки лігніну.

Запропонований спосіб утилізації гідролізного лігніну дозволяє не тільки значно зменшити кількість відходів, але і зекономити частину дорогої нафтової сировини.

Список літератури

1. Холькин Ю. И. Технология гидролизных производств / Ю. И. Холькин. – М.: Лесная промышленность, 1989. – 496 с.
2. Грибков И. В. Химический состав и строение технического гидролизного лигнина: дис... канд. тех. наук: 05.21.03 / Грибков Иван Владимирович. – С.-Пб., 2008. – 142 с.
3. Чудаков М. И. Промышленное использование лигнина / М. И. Чудаков. – М.: Лесная промышленность, 1983. – 200 с.
4. Арбузов В. В. Композиционные материалы из лигниновых веществ / В. В. Арбузов. – М.: Экология, 1991. – 208 с.
5. Дворкин Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2007. – 368 с.
6. Сушкова В. И. Безотходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества / В. И. Сушкова, Г. И. Воробьева. – М.: ДеЛи принт, 2008. – 216 с.
7. Симонова В. В. Методы утилизации технических лигнинов / В. В. Симонова, Т. Г. Шендрик, Б. Н. Кузнецов // Журнал Сибир-

ского федерального университета. Химия. – 2010. – Т. 3, № 4. – С. 340 – 354.

8. Малько Д. Б. Способы совершенствования технологии объемно-армированных углерод-углеродных композиционных материалов: дис... канд. тех. наук: 05.17.11 / Малько Дмитрий Борисович. – М., 2000. – 178 с.
9. Бушнев В. М. Технологические основы изготовления герметичных конструкций из углерод-углеродных композиционных материалов: дис... канд. тех. наук: 05.16.06 / Бушнев Вячеслав Максимович. – Пермь, 2011. – 175 с.
10. Довыденков В. А. Исследование и создание композиций на основе порошков металлов, их оксидов и углерода для получения фасонных заготовок с заданными свойствами: дис... докт. тех. наук: 05.02.01 / Довыденков Владислав Андреевич. – М., 2009. – 296 с.
11. Бобичев А. В. Совершенствование технологии производства синтетических алмазов из нефтяного сырья: дис... канд. тех. наук: 05.17.07 / Бобичев Андрей Владимирович. – М., 2000. – 117 с.
12. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии / под. ред.: Р. З. Сафиева, Р. З. Сюняев. – Москва – Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2007. – 580 с.
13. Грушова Е. И. Исследование свойств нефтяных дисперсных систем / Е. И. Грушова, А. О. Шрубко, А. И. Юсевич // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2009. – Т. 1, № 4. – С. 58 – 60.
14. Дерягин Б. В. Адгезия твердых тел / Б. В. Дерягин, М. А. Кротова, В. П. Смилга. – М.: Наука, 1973. – 280 с.
15. Бородин А. Н. Справочник по Броуновскому движению: факты и формулы / А. Н. Бородин, П. Салминен; [пер. с англ. А. Н. Бородин]. – С.-Пб.: Лань, 2000. – 639 с.

References (transliterated)

1. Holkin J. I. *Tehnologiya gidroliznykh proizvodstv* [Technology of hydrolysis productions]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1989, 496 p.
2. Gribkov I. V. *Himicheskij sostav i stroenie tehničeskogo gidroliznogo lignina: dis. ... kand. tekhn. nauk* [Chemical composition and structure of technical hydrolytic lignin. Candidate techn. sci. diss.]. Saint-Petersburg, 2008, 142 p.
3. Chudakov M. I. *Promyshlennoe ispol'zovanie lignina* [Industrial use of lignin]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1983, 200 p.
4. Arbuzov V. V. *Kompozicionnye materialy iz ligninnykh veshhestv* [Composite materials from lignin substances]. Moscow, Ecology Publ., 1991, 208 p.
5. Dvorkin L. I., Dvorkin O. L. *Stroitel'nye materialy iz othodov promyshlennosti* [Building materials from industrial wastes]. Rostov-on-Don, Feniks Publ., 2007, 368 p.
6. Sushkova V. I., Vorobyova G. I. *Bezothodnaya konversiya rastitel'nogo syr'ja v biologicheski aktivnye veshhestva* [Wasteless conversion of plant raw materials into biologically active substances]. Moscow, DeLi print Publ., 2008, 216 p.
7. Simonova V. V., Shendrik T. G., Kuznetsov B. N. *Metody utilizacii tehničeskikh ligninov* [Methods of utilization of technical lignins]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Himiya* [SibFU Journal. Chemistry]. 2010, Vol. 3, No 4, pp. 340 – 345.
8. Malko D. B. *Sposoby sovershenstvovaniya tehnologii obemno-armirovannykh ugle-rod-uglerodnykh kompozicionnykh materialov: dis. ... kand. tekhn. nauk* [Methods of improving the technology of bulk-reinforced carbon-carbon composite materials. Candidate techn. sci. diss.]. Moscow, 2000, 178 p.
9. Bushnev V. M. *Tehnologicheskie osnovy izgotovleniya germetichnykh konstrukcij iz ugle-rod-uglerodnykh kompozicionnykh materialov:*

- dis. ... *kand. tekhn. nauk* [Technological fundamentals of manufacturing sealed structures from carbon-carbon composite materials. Candidate techn. sci. diss.]. Perm, 2011, 175 p.
10. Dovydenkov V. A. *Issledovanie i sozdanie kompozitsiy na osnove poroshkov metallov, ih oksidov i ugleroda dlja polucheniya fasonnyh zagotovok s zadannymi svojstvami: dis. ... d-ra tekhn. nauk* [Research and creation of compositions based on metal powders, their oxides and carbon to produce shaped blanks with specified properties. Dr. techn. sci. diss.]. Moscow, 2009, 296 p.
 11. Bobichev A. V. *Sovershenstvovanie tehnologii proizvodstva sinteticheskikhalmazov iz nefljanogo syr'ja: dis. ... kand. tekhn. nauk* [Perfection of technology for the production of synthetic diamonds from petroleum raw materials Candidate techn. sci. diss.]. Moscow, 2000, 117 p.
 12. Safieva R. Z., Syunyaev R. Z., (eds.); *Fiziko-himicheskie svojstva neftyanykh dispersnykh sistem i neftegazovye tehnologii* [Physico-chemical properties of oil dispersed systems and oil and gas technologies]. Moscow – Izhevsk, Institut komp'yuternykh issledovaniy, NIC "Reguljarnaja i haoticheskaja dinamika" Publ., 2007, 580 p.
 13. Grushova E. I., Shrubok A. O., Yusevich A. I. *Issledovanie svojstv neftyanykh dispersnykh sistem* [Investigation of the properties of oil dispersed systems]. *Trudy BGTU. Himiya, tehnologiya organicheskikh veshhestv i biotekhnologiya* [Proceedings of BSTU. Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology], 2009, Vol. 1, No 4, pp. 58 – 60.
 14. Deryagin B. V., Krotova M. A., Smilga V. P. *Adgeziya tverdykh tel* [Adhesion of solids]. Moscow, Nauka Publ., 1973, 280 p.
 15. Borodin Andrej N., Salminen Paavo *Handbook of Brownian motion: facts and formulae*. Basel – Boston – Berlin: Birkhauser Publ., 1996, 465 p.

Надійшла (received) 03.12.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Утилізація гідролізного лігніну в якості структурируючої добавки при виготовленні вуглець-металевих композиційних систем / І. В. Хитрова, Т. Б. Новожилова // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 79 – 85. – Бібліогр.: 15 назв. – ISSN 2079-0821.

Утилизация гидролизного лигнина в качестве структурирующей добавки при приготовлении углерод-металлических композиционных систем / И. В. Хитрова, Т. Б. Новожилова // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 79 – 85. – Бібліогр.: 15 назв. – ISSN 2079-0821.

Utilization of Hydrolytic Lignin as a Structuring Additive in the Preparation of Carbon-Metal Composite Systems / I. V. Hitrova, T. B. Novozhylova // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2017. – No 49 (1270). – P. 79 – 85. – Bibliogr.: 15 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Хитрова Ірина Володимирівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри хімічної техніки та промислової екології; тел.: (050) 28-54-537; e-mail: khitrovairina73@gmail.com

Хитрова Ірина Владимировна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры химической техники и промышленной экологии; тел.: (050) 28-54-537; e-mail: khitrovairina73@gmail.com

Hitrova Irina Volodimirivna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D), Associate Professor, National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", Associate Professor at the Department of Chemical Engineering and Industrial Ecology; tel.: (050) 28-54-537; e-mail: khitrovairina73@gmail.com

Новожилова Тетяна Борисівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри хімічної техніки та промислової екології; тел.: (067) 580-0-860; e-mail: brina.tanya2@gmail.com

Новожилова Татьяна Борисовна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры химической техники та промышленной экологии; тел.: (067) 580-0-860; e-mail: brina.tanya2@gmail.com

Novozhylova Tetiana Borisovna – National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", Associate Professor at the Chemical Engineering and Industrial Ecology; tel.: (067) 580-0-860; e-mail: brina.tanya2@gmail.com

УДК 662.613.12

*И. В. ШУЛЬГА, Г. И. ГРИНЬ, Д. С. КУТОВОЙ, В. А. ЭЙХМАН, О. И. ЗЕЛЕНСКИЙ***ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА И МЕТАНОЛА**

Досліджено метод отримання сировини для синтезу аміаку та метанолу газифікацією березової тріски, відходів вуглебагачення, напівкоксу, малометаморфізованого вугілля. Вивчено різні розміри частинок, температура, час перебування в реакторі при різних окиснювачах. Зроблено висновок щодо економічності і доцільності використання газифікації як методу отримання сировини для виробництва синтезу аміаку і метанолу. Оцінено придатність генераторного газу для синтезу аміаку та метанолу. Результати дослідження, при впровадженні в реальне виробництво, можуть дати економічний ефект у хімічній промисловості.

Ключові слова: газифікація, аміак, метанол, тверде паливо, синтез-газ.

Исследован метод получения сырья для синтеза аммиака и метанола газификацией березовой щепы, отходов углеобогащения, полукокса, малометаморфизованных углей. Изучены разные размеры частиц, температура, времени пребывания в реакторе при различных окислителях, сделан вывод о экономичности и целесообразности использования газификации как метода получения сырья для производства синтеза аммиака и метанола. Было оценена пригодность генераторного газа для синтеза аммиака и метанола. Результаты исследований, при внедрении в реальное производство, могут дать экономический эффект в химической промышленности.

Ключевые слова: газификация, аммиак, метанол, твердое топливо, синтез-газ.

Methods of receiving raw materials for synthesis of ammonia and a methanol are offered by gasification of birch spill, of wastage of coal preparation, of semi-coke, of the low-metamorphosed coals are considered, researches were conducted at various ranges of particle sizes, temperatures, a response time in the reactor and at various blasting, the conclusion is drawn on profitability and expediency of use of gasification as method of receiving raw materials for synthesis of ammonia and a methanol. Data obtained and researched in this article prove, that for synthesis of ammonia is suitable producer gas after gasification of semi-coke and of the low-metamorphosed coals but after minor correction of aspect ratio. For synthesis of methanol is suitable producer gas after gasification of birch spill and of wastage of coal preparation, but the serious correction of aspect ratio is needed. The suitability of the producer gas for the synthesis of ammonia and methanol has been estimated. Results of this scientific article are applicable for synthesis of ammonia and methanol. There are reasons for creation of an experimental industrial plant for confirmation of those results in industrial scale. After confirmation on an experimental industrial plant and adjustment of data offered technology of gasification can be implanted into production. Choice of raw materials depends on final product and availability of raw materials. The researches conducted in this article can increase economic potential in chemical industry.

Keywords: gasification, ammonia, methanol, semi-coke, low-metamorphosed coals, birch spill, coal preparation wastage.

Введение. Существуют различные методы получения сырья для производства аммиака и метанола.

Коксование каменного угля. Получение коксового газа путем нагрева каменного угля при температурах 900 – 1100 °С без доступа воздуха. В основном используется для получения кокса, а сам коксовый газ является побочным продуктом, который идет на обогрев коксовых печей, после очистки.

Электролиз воды. После электролиза воды получается водород высокой степени чистоты, но стоимость такого водорода очень высока, электролиз один из самых дорогих способов получения водорода, дороже только газификация нефтяных остатков [1].

Газификация твердого топлива. Скорость реакций неполного окисления твердого топлива существенно зависит от температуры, при отсутствии катализатора должна быть выше 800 – 900 °С. При окислении твердого топлива чистым O₂ в адиабатическом режиме температура была бы слишком высокой, поэтому в качестве газифицирующих агентов (дутья) обычно используют воздух, парокислородную или паровоздушную смесь.

В случае парокислородной газификации твердых топлив при низких давлениях после конденсации водяного пара получают сухой газ (синтез-газ), который состоит в основном из смеси СО и Н₂ и имеет теплоту сгорания 11 – 12 МДж/м³. При воздушной или паровоздушной газификации твердых топлив образуется газ, который содержит много азота и имеет теплоту сгорания 4 МДж/м³ [2].

Конверсия метана. В настоящее время водород получают преимущественно этим способом. Суть процесса заключается в неполном каталитическом окислении метана сначала в оксид углерода (II) и водород (первая высокотемпературная стадия) с возможностью последующей каталитической конверсии оксида углерода (II) в водород (вторая низкотемпературная стадия). Водород и оксид углерода (II) получают из углеводородных газов неполным окислением их водяным паром, оксидом углерода (IV) или кислородом. Но в последнее время, в связи с тем, что основной поток природного газа поступает из-за рубежа – цена на метан возросла и его использование становится все более невыгодным.

Цель данной научной работы заключается в выборе оптимальных параметров газификации (удельный расход компонентов сырья, температуры в зоне реакции, времени пребывания), дутья (парокислородное, паровоздушное), сырья для газификации с получением газа, для дальнейшей его переработки в метанол или аммиак.

Анализ состояния вопроса. В настоящее время существует более 70 типов газогенераторных процессов, часть которых используется в промышленных масштабах. При всем своем многообразии эти процессы делятся на два основных класса.

Автотермические процессы газификации, при которых тепло, необходимое для проведения эндотермических процессов, для нагрева газифицируемого материала и газифицирующих средств до температуры газификации 900 – 1200 °С, производят за счет сжигания в кислороде части газифицируемого топлива до диоксида углерода. В автотермических процессах сжигание части топлива и газификация протекают совместно в едином газогенераторном объеме. В аллотермических процессах газификации сжигание и газификация разделены и тепло для происхождения процесса газификации подводится через теплопередающую стенку внутри единого газогенераторного объема или при помощи автономно нагретого теплоносителя, который вводится в газифицируемую среду.

Как автотермические, так и аллотермические процессы газификации в зависимости от зернистости топлива могут протекать в плотном слое – крупнокусковое топливо, в «кипящем» слое – крупнокусковое топливо, в аэрозольном потоке – топливная пыль. Эти принципы проведения гетерогенных процессов, разработанные в газогенераторной технике, получили широкое применение в химической технологии при проведении, например, гетерогенных каталитических процессов.

Автотермические процессы:

1. Газогенератор с «кипящим» слоем топлива. В этом процессе используют угли с размером частиц 1 – 9 мм и соотношением максимального размера частиц к минимальному как 2 к 3. Уголь газифицируют паром в смеси с чистым кислородом, или обогащенным кислородом воздухом, или воздухом в зависимости от требований к конечному составу газов – генераторный (воздушный) газ, азотосодержащий газ для синтеза аммиака, газ без содержания азота для синтеза метанола.

2. Газогенератор с аэрозольным потоком топлива. Газогенераторы подобного типа – это первая попытка создать универсальный газогенераторный процесс для газификации твердого топлива любого

типа, от молодых бурых углей до каменных углей и антрацитовых пыли. В таком газогенераторе можно газифицировать также тяжелые нефтяные остатки нефтяной кокс. Подготовка угля к процессу заключается в его измельчении до пылевидного состояния (размер частиц – до 0,1 мм) и сушке (до 8 % влажности).

Аллотермические процессы:

1. Газификация угля с использованием тепла атомного реактора. Чтобы получить высококалорийный безазотистый газ из угля без затрат углерода газифицируемого топлива на подогрев газифицируемой смеси до высокой температуры, используют аллотермические процессы. Тепло для процесса газификации может быть проведено разными методами, например, за счет подогрева теплоносителя теплом атомного реактора. Теплоносителем в процессе может служить гелий.

2. Газификация топливной пыли с использованием низкотемпературной плазмы. В ряде случаев требуется получить из угля сразу газ с высоким содержанием CO и H₂ и малым содержанием диоксида углерода, метана и азота. Этот газ можно получить при очень высокой температуре газификации, порядка 3000 – 3500 °С. Такая температура может быть достигнута в низкотемпературной электрической плазме. При этом исключается влияние источника тепла на состав получаемого газа. Значительно возрастает интенсивность процесса. Он примерно в 10 раз интенсивнее топочных процессов (циклонные топки с жидким шлакоудалением). Водяной пар в этом процессе используется в качестве плазмообразующего газа, что исключает забалластивание конечного газа инертным азотом [3].

Изложение основного материала.

Рассматриваются 4 вида сырья.

1. Древесные отходы (березовая щепа). Применяется паровоздушная и парокислородная газификация [5]. В таблице 1 приведем параметры для разных типов дутья в процессе газификации древесных отходов.

Таблица 1 – Параметры газификации древесных отходов

Размер частиц, мм	3
Расход воздуха, дм ³ на г сырья	0,93
Расход кислорода, дм ³ на г сырья	0,26
Расход пара, г на г сырья	0,232
T, °C	800
τ, мин.	90

2. Малометаморфизованные угли [6].

В таблице 2 показаны интервалы параметров газификации малометаморфизованных углей.

Таблица 2 – Параметры газификации малометаморфизированных углей

Расход воздуха, м ³ на 100г сырья	0,3 – 0,5
Расход пара, г на 100г сырья	60 – 80
T, °C	800 – 1000
τ, мин.	40 – 60

3. Полукокс [7].

В таблице 3 указаны параметры процесса газификации полукокса

Таблица 3 – Параметры газификации полукокса

Расход воздуха, м ³ на 100г сырья	0,3 – 0,55
Расход пара, г на 100г сырья	50 – 80
T, °C	700 – 1200
τ, мин.	10 – 60

4. Отходы углеобогащения [7].

В таблице 4 приведены параметры сырья и также расхода дугтя для газификации отходов углеобогащения.

Для исследования процессов газификации углеродистых материалов научным коллективом УХИНа была создана лабораторная установка, схема основного узла которой представлена на рисунке 1. В барабан 1 из загрузочного устройства 4 со щелевым дозатором поступает перерабатываемый материал, образующий

засыпь 2. Решетка-насадка, размещенная в печи, обеспечивает необходимый контакт засыпи с реагентами, подаваемыми через подводящие штуцеры.

Таблица 4 – Параметры газификации отходов углеобогащения

Размер частиц, мм	0,25 – 10
Расход воздуха, дм ³ на 1г сырья	1,39
Расход пара, г/1г сырья	0,25
T, °C	900
τ, мин.	90

Образующийся генераторный газ отводится с противоположного торца барабана. С этой же стороны в твердом виде отводится в приемник 8 зола, которая образуется в качестве попутного продукта. Конструкция головок 3 и другой арматуры, устанавливаемой на противоположных торцах барабана, обеспечивает полную взаимозаменяемость узлов и поэтому позволяет исследовать различные варианты организации движения материальных потоков (прямоток, противоток, комбинированный). Плотность газа во вращающейся печи обеспечивается с помощью прижимной втулки 5 и сальника 6. Вращение печи осуществляется от электрического привода (на схеме не показан), центровка печи – с помощью опорных роликов 7 [4].

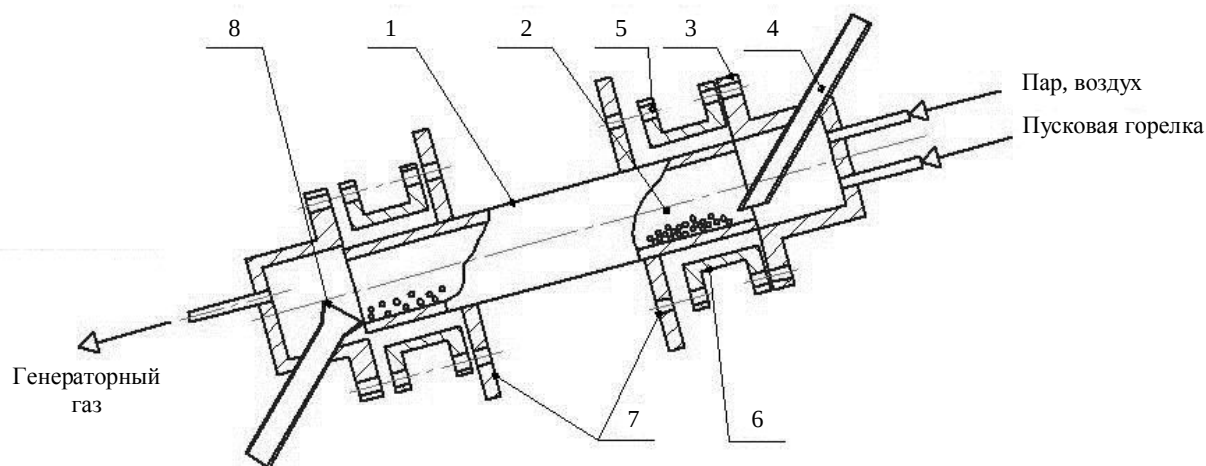


Рис. 1 – Газогенератор барабанного типа

Схема лабораторной установки представлена на рисунке 2. Резервуар 7, капельница 8, генератор пара 9 обеспечивают тонкую регулировку подачи пара, а компрессор 11 – подачу воздуха.

Вывод установки на пусковой режим обеспечивается путем сжигания смеси природного газа с воздухом. Для зажигания смеси используют свечу 12.

Необходимая для проведения реакций газификации температура поддерживается с помощью печи 2, КИПиА 16.

Выгрузка твердого остатка происходит в бункер 6, а продукты газификации, охлажденные в водяном холодильнике 14, учитываются газовым счетчиком 15 и анализируются [4].

Необходимый расход воздуха легко достигается с помощью регуляторов расхода и контроля расхода (например, пенным расходомером или денсиметром).

В то же время измерение малых расходов пара в условиях лабораторных исследований представляет собой более сложную задачу, так как зависит от темпе-

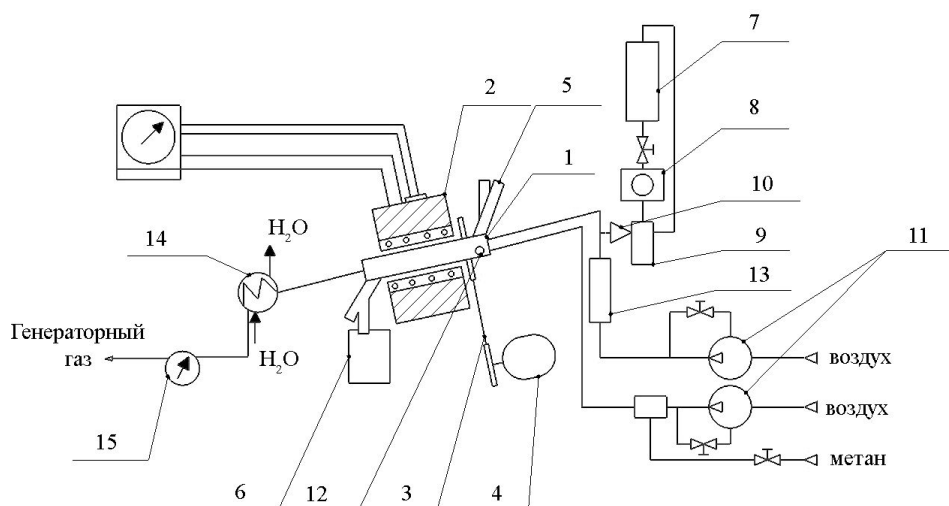


Рис. 2 – Схема газификации в барабанной печи

ратуры в испарителе и противодавления в газогенераторе.

Для измерения расхода пара используется метод косвенного контроля: по расходу воды, поступающей в испаритель из капельницы, обеспечивающей тонкое регулирование расхода в пределах $0,3 - 2100 \text{ см}^3/\text{ч}$.

Схема предусматривает тонкое капельное дозирование подачи воды с последующим ее испарением, что позволяет на протяжении всего опыта осуществлять дозирование пара на газификацию. На основе этого принципа была разработана электронная схема и создан счетчик капель, работающий как сумматор и массовый расходомер [4].

Результаты исследований.

Из рисунка 3 видно, что при парокислородном дутье соотношение H_2 / CO равняется 0,41. Этого недостаточно для синтеза метанола (нужно 2,2), газ необходимо отправить на конверсию CO , для достижения необходимого соотношения. При паровоздушном

дутье объемное содержание водорода составляет всего 9,1 %. При использовании данного генераторного газа необходимо учитывать экономическую составляющую – насколько будет выгодно его переработка в сырье для производства аммиака.

При паровоздушном же дутье получается слишком много азота – 56,8 % и слишком мало по сравнению с ним водорода с оксидом углерода (II) которые можно переработать для получения ценных продуктов.

Как видно из рисунка 4, при использовании паровоздушного дутья в газификации отходов углеобогащения соотношение водород/азот получается слишком маленьким – 0,24.

Таким образом в случае прохождения всем газом конверсии CO, добавления азота в пропорции 1 объем азота к 3 объемам водорода и очистке от инертных и вредных газов получается готовое сырье для производства аммиака.

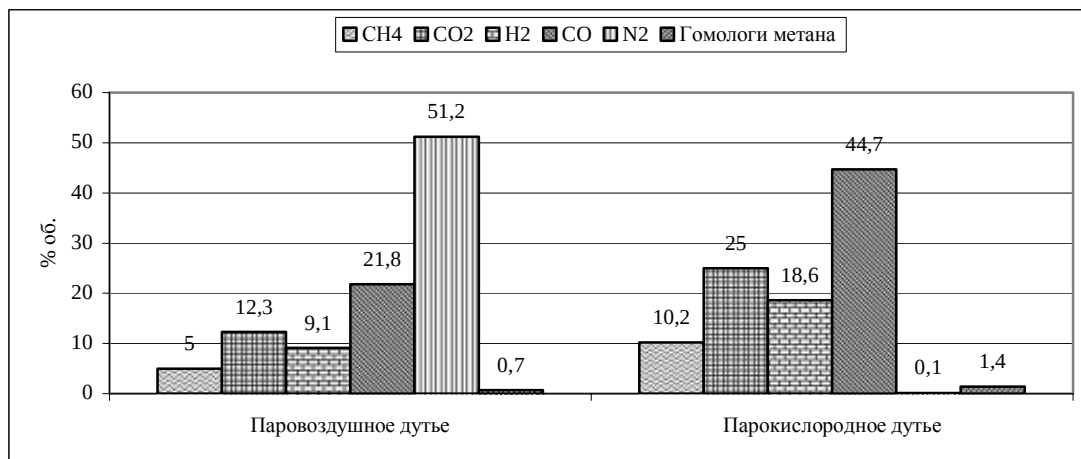


Рис. 3 – Состав газа после газификации березовой щепы при паровоздушном дутье и расчеты для парокислородного дутья

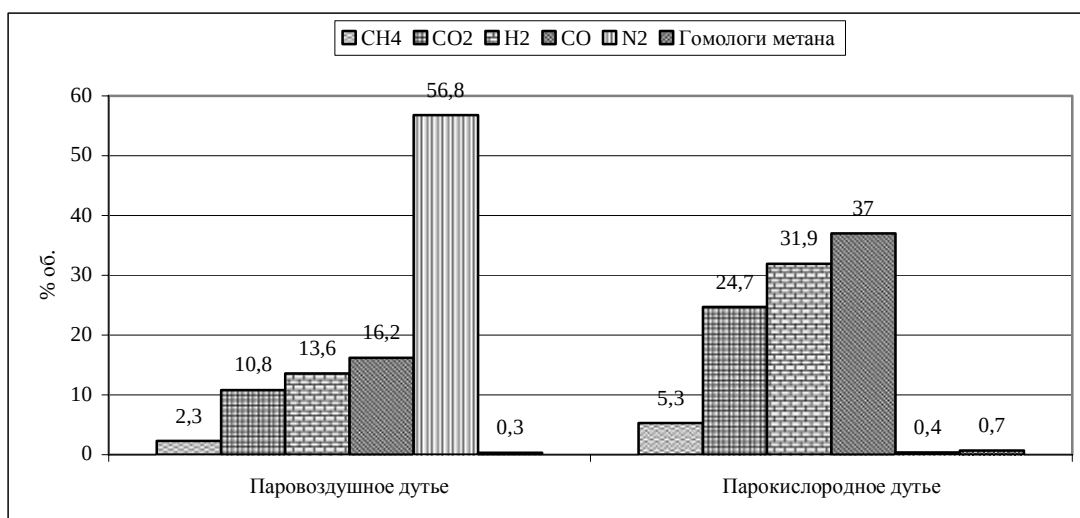


Рис. 4 – Состав газа после газификации отходов углеобогащения при паровоздушном дутье и расчеты для парокислородного дутья

В том случае, когда задачей является получение сырья для синтеза метанола парокислородное дутье является лучшим выбором, за счет отсутствия в получаемом генераторном газе азота. Соотношение водорода к оксиду углерода (II) в данном газе составляет 0,86, что более чем в два раза больше, чем при газификации древесной щепы, но все-таки не дотягивает до необходимого и требуется коррекция.

Из рисунков 5 – 7 можно сделать вывод, что оптимальными параметрами можно считать: расход пара

70 г на 100 г сырья, расход пара – 300 дм³ на 100 г сырья, температуру – 900 °С, время пребывания ≥ 50 мин. Данный генераторный газ целесообразнее всего использовать для производства аммиака, после конверсии имеющегося оксида углерода (II) в водород, коррекции соотношения и очистки от балласта. Соотношения водород / азот равняется 0,32 при 3 по стехиометрии. Генераторный газ после газификации полукокса показывает самое большое соотношение водорода / азота при паровоздушном дутье.

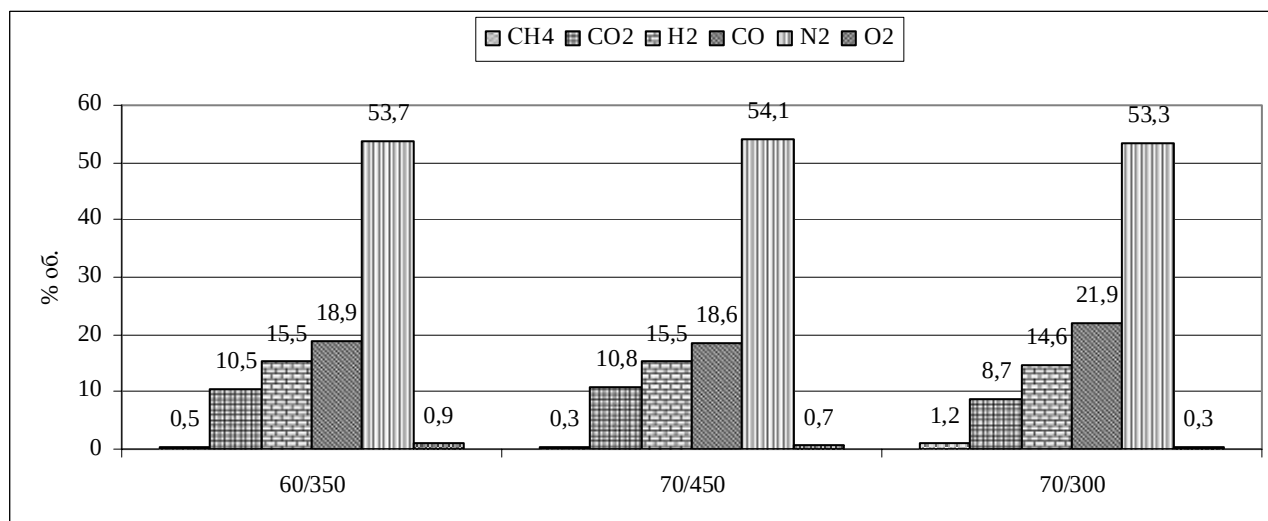


Рис. 5 – Состав газа после газификации полукокса при различных соотношениях пар/воздух, при температуре 900 °С, время пребывания – 90 мин.

На рисунке 8 видно, что генераторный газ, полученный путем газификации малометаморфизованных углей, также возможно использовать в качестве исходного сырья для синтеза аммиака после конверсии оксида углерода (II) в водород и доведения пропорции водород/азот до необходимого значения.

Соотношение водород/азот в данном газе равняется 0,29.

В генераторном газе после газификации малометаморфизованных углей также содержится довольно большое (до 17 %) количество углекислого газа, который, предварительно отделив методом короткоцик-

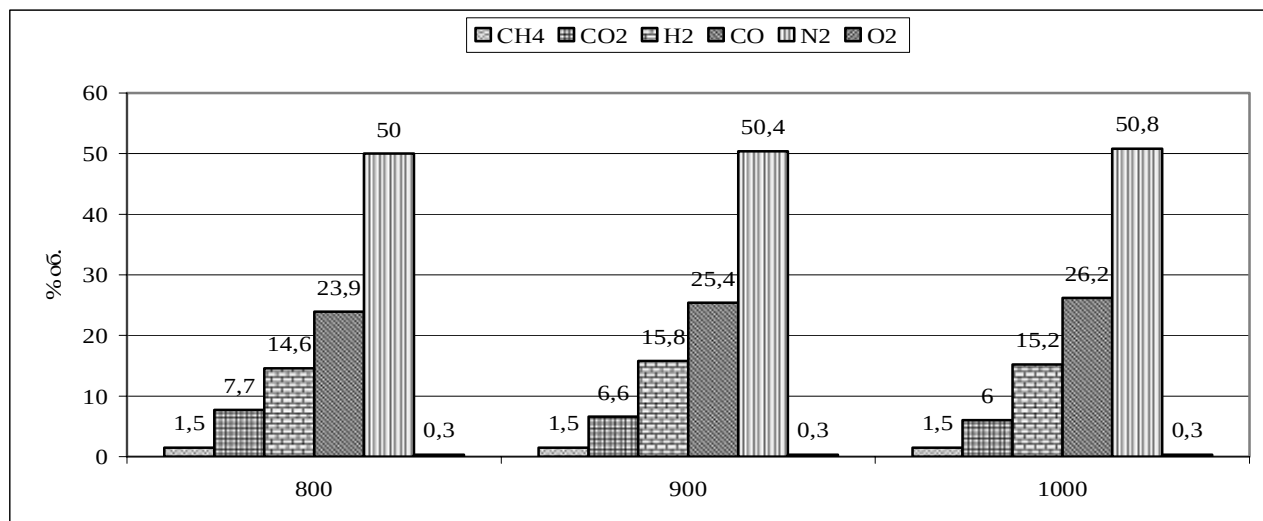


Рис. 6 – Состав газа после газификации полукокса при различных температурах для соотношения пар / воздух – 70 г на 300 дм³, время пребывания – 90 мин.

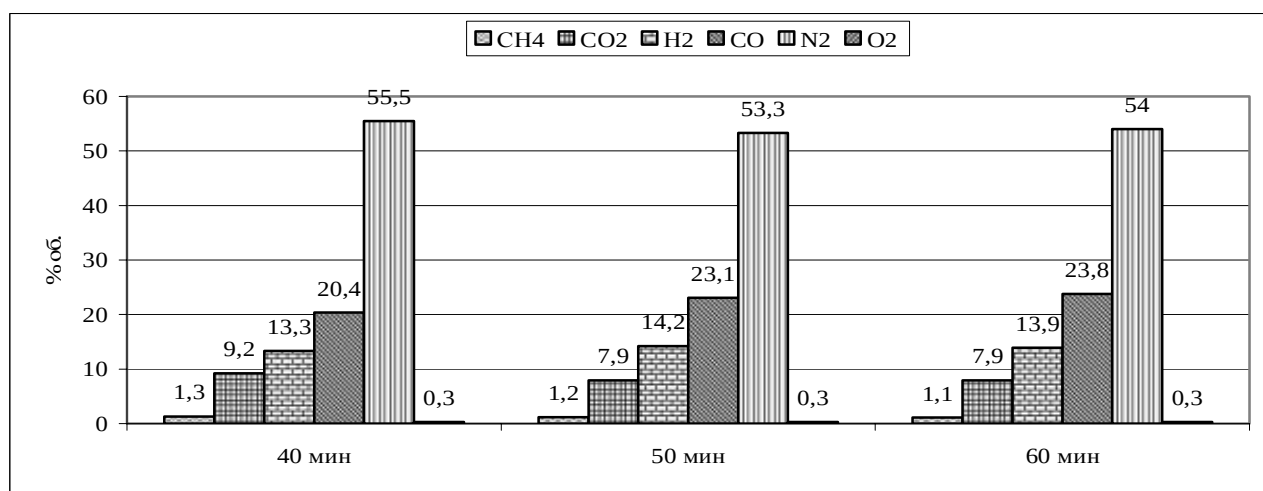


Рис. 7 – Состав газа после газификации полукокса при различном времени пребывания для соотношения пар / воздух – 70 г на 300 дм³, температура – 900 °C

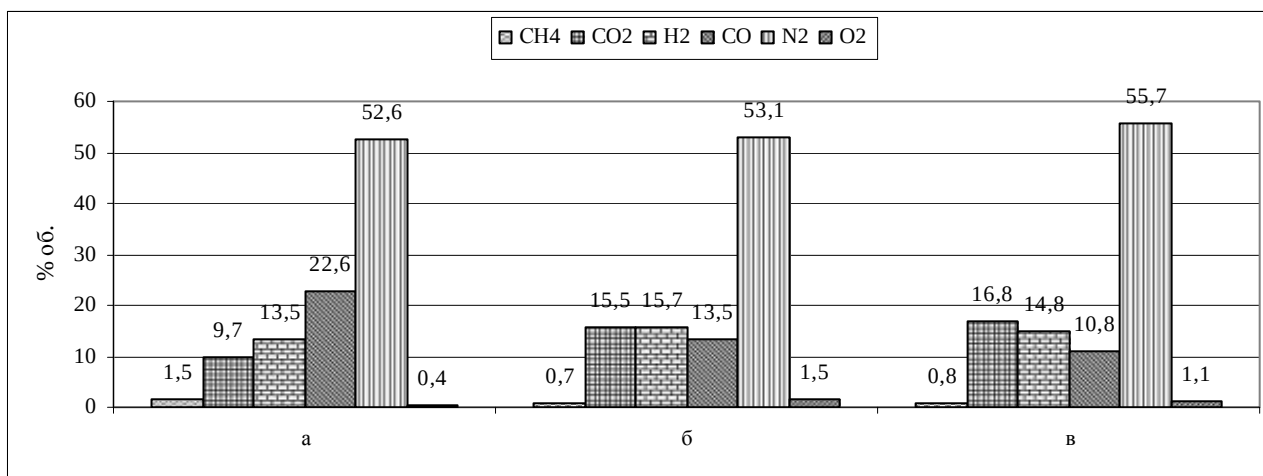


Рис. 8 – Состав газа после газификации малометаморфизованных углей: а – расход воздуха – 300 дм³ на 100 г сырья, расход пара – 80 г на 100 г сырья, температура – 1000 °C, время пребывания – 60 мин.; б – расход воздуха – 500 дм³ на 100 г сырья, расход пара – 60 г на 100 г сырья, температура – 800 °C, время пребывания – 60 мин.; в – расход воздуха – 500 дм³ на 100 г сырья, расход пара – 60 г на 100 г сырья, температура – 800 °C, время пребывания – 40 мин.

ловой адсорбции, можно успешно продавать для различных целей.

Выводы.

Полученные результаты показывают о возможности использования газификации как метода получения сырья для синтеза аммиака и метанола.

Генераторный газ после газификации полукокса является самым перспективным как сырье для синтеза аммиака.

Для генераторного газа после газификации малометаморфизованных углей требуется несколько большая коррекция соотношения с целью получения сырья для производства аммиака.

У генераторных газов после паровоздушной газификации березовой щепы и отходов углеобогащения самое малое количество водорода, но следует отметить, что древесные отходы и отходы углеобогащения являются дешевым материалом могут успешно служить как источники получения водорода и оксида углерода, либо же как сырье для производства аммиака и метанол, но после серьезной коррекции состава.

Газы после парокислородной газификации березовой щепы и отходов углеобогащения необходимо отправить на конверсию CO, с целью доведения соотношения водород/оксид углерода (H) до регламентированного.

Список литературы

1. Терентьев Г. А. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов / Г. А. Терентьев, В. М. Тюков, Ф. В. Смаль. – М.: Химия, 1989. – 272 с.
2. Степанов А. В. Получение водорода и водородосодержащих газов / А. В. Степанов – К.: Наукова думка, 1982. – 312 с.
3. Крейнин Е. В. Экологическое и технико-экономическое обоснование строительства промышленных предприятий подземной газификации углей / Е. В. Крейнин // Уголь. – 1997. – № 2. – С. 46 – 48.
4. Шульга И. В. Лабораторный стенд для исследования газификации углеродистых материалов / И. В. Шульга, М. Г. Скляр, А. В. Васильев // Кокс и химия. – 1999. – № 2. – С. 19 – 23.

5. Шульга И. В. Газификация древесных отходов / И. В. Шульга, О. И. Зеленский, А. А. Вихляев // Кокс и химия. – 2012. – № 8. – С. 41 – 44.
6. Шульга И. В. Моделирование процесса газификации твердого продукта термолитиза малометаморфизованных углей. Определение оптимальных параметров процесса / И. В. Шульга, М. Г. Скляр, Е. В. Миненко // Кокс и химия. – 1999. – № 6. – С. 8 – 12.
7. Кувшинов В. Е. Влияние удельного расхода компонентов дутья, температуры в реакционной зоне и продолжительности процесса на показатели газификации полукокса / [В. Е. Кувшинов, И. В. Шульга, М. Г. Скляр, А. В. Васильев] // Кокс и химия. – 1995. – № 5. – С. 17 – 20.

References (transliterated)

1. Terentev G. A., Tyukov V. M., Smal F. V. Motornye topliva iz alternativnykh syrevykh resursov [Motor fuels from alternative raw materials]. Moscow, Chemistry, 1989, 272 p.
2. Stepanov A. V. Poluchenie vodoroda i vodorodosoderzhashchikh gazov [Production of hydrogen and hydrogen-containing gases]. Kiev, Naukova dumka, 1982, 312 p.
3. Kreynin E. V. Ekologicheskoe i tehniko-ekonomicheskoe obosnovanie stroitelstva promyshlennyykh predpriyatiy podzemnoy gazifikatsii ugley [Ecological and feasibility study of construction of industrial enterprises for underground coal gasification]. Ugol, 1997, No. 2, pp. 46 – 48.
4. Shulga I. V., Sklyar M. G., Vasilev A. V. Laboratorniy stand dlya issledovaniya gazifikatsii ugleodorodistykh materialov [Laboratory stand for gasification of carbon materials]. Koks i himiya, 1999, No. 2, pp. 19 – 23.
5. Shul'ga I. V., Zelenskii O. I., Vikhlyayev A. A. Gasification of wood cheeps. Coke and chemistry, 2012, Vol. 55, No. 8, pp. 41 – 44.
6. Shulga I. V., Sklyar M. G., Minenko E. V. Modelirovanie protsessy gazifikatsii tverdogo produkta termoliza malometamorfizovannykh ugley. Opredelenie optimalnykh parametrov protsessy [Modeling of gasification process of solid product of thermolysis of low-metamorphosed coals. Determination of optimal process parameters]. Koks i himiya, 1999, No. 6, pp. 8 – 12.
7. Kuvshinov V. E., Shulga I. V., Sklyar M. G., Vasilev A. V., Vliyaniye udel'nogo rashoda komponentov dутья, temperatury v reaktsionnoy zone i prodolzhitel'nosti protsessy na pokazateli gazifikatsii polukoksa [The influence of the specific consumption of the components of the blast, the temperature in the reaction zone, and the duration of the process on the semi-coke gasification parameters]. Koks i himiya, 1995, No. 5, pp. 17 – 20.

Надійшла (received) 15.11.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Исследование получения синтез газа для производства аммиака и метанола / И. В. Шульга, Г. И. Гринь, Д. С. Кутовой, В. А. Эйхман, О. И. Зеленский // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 86 – 93. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Дослідження отримання синтез газу для виробництва аміаку та метанолу / І. В. Шульга, Г. І. Гринь, Д. С. Кутовий, В. О. Ейхман, О. І. Зеленьський // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 86 – 93. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Research of receiving syntheses gasis for production of ammonia and a methanol / I. V. Shulha, G. I. Gryn, D. S. Kutovyi, V. O. Eikhman, O. I. Zelenskii // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No. 49 (1270). – P. 86 – 93. – Bibliogr.: 7. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Шульга Ігор Володимирович – Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», завідувач відділу, кандидат технічних наук, доцент, тел.: (057) 704-39-17, e-mail: ko@ukhin.org.ua

Шульга Игорь Владимирович – Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)», заведующий отделом, кандидат технических наук, доцент, тел.: (057) 704-39-17, e-mail: ko@ukhin.org.ua

Shulga Igor Vladimirovich – State Enterprise “Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKHIN)”, head of department, Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, phone: (057) 704-39-17, e-mail: ko@ukhin.org.ua

Гринь Григорій Іванович – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доктор технічних наук, професор; тел.: (057) 707 62 56; e-mail: gryn@kpi.kharkov.ua

Гринь Григорий Иванович – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доктор технических наук, профессор; тел.: (057) 707 62 56; e-mail: gryn@kpi.kharkov.ua

Gryn Gryhoriï Ivanovych – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Doctor of Science, Full Professor; tel.: (057) 707 62 56; e-mail: gryn@kpi.kharkov.ua

Кутовий Дмитро Сергійович – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», магістрант; тел.: (097) 243-89-17; e-mail: lbvfjy95@gmail.com

Кутовой Дмитрий Сергеевич – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», магистрант; тел.: (097) 243-89-17; e-mail: lbvfjy95@gmail.com

Kutovyi Dmytro Serhiiovych – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Master Student; tel.: (097) 243-89-17; e-mail: lbvfjy95@gmail.com

Ейхман Виталій Олексійович – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», магістрант; тел.: (097) 762-60-83; e-mail: gerberi@yandex.ua

Эйхман Виталий Алексеевич – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», магистрант; тел.: (097) 762-60-83; e-mail: gerberi@yandex.ua

Eikhman Vytalii Oleksiiovych – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Master Student; tel.: (097) 762-60-83; e-mail: gerberi@yandex.ua

Зеленський Олег Іванович – Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», заступник завідувача відділом, кандидат технічних наук, тел.: (066) 727-12-75, e-mail: zelenskii.ukhin@gmail.com

Зеленский Олег Иванович – Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)», заместитель заведующего отделом, кандидат технических наук, тел.: (066) 727-12-75, e-mail: zelenskii.ukhin@gmail.com

Zelenskii Oleg Ivanovych – State Enterprise “Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKHIN)”, deputy head of department, Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), phone: (066) 727-12-75, e-mail: zelenskii.ukhin@gmail.com

УДК 666.61

*Л. П. ЩУКІНА, К. Б. БОГДАНОВА, О. В. ПИЛИПЧАТИН, Є. В. КОЛЕСНИК, М. В. ТИХОМИРОВА***ТЕХНОЛОГІЧНА ЯКІСТЬ ПЕГМАТИТІВ ДП «ШПАТ» ЯК ФЛЮСУЮЧОЇ СИРОВИНИ
ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА КЕРАМОГРАНІТУ**

Досліджена можливість використання пегматитової сировини родовища «Гірне» Житомирської області як флюсуєчого компоненту керамогранітних мас. Визначена відповідність хімічного складу пегматитів вимогам діючого стандарту на кварц-польовошпатову сировину і встановлено, що за показниками калієвого модулю і вмісту оксиду феруму вони є некондиційними. Проаналізовані кількісні показники плавкості дослідних порід: температури повного топлення, поверхневого натягу і в'язкості розплавів, коефіцієнтів, які характеризують активність їх взаємодії з твердою речовиною. Встановлено можливість використання пегматитів як плавнів в енергозберігаючій технології щільноспеченої будівельної кераміки з температурою випалу не вище 1150 °С.

Ключові слова: пегматит, хіміко-мінеральний склад, властивості розплавів, плавкість сировини, щільноспечена будівельна кераміка.

Исследована возможность использования пегматитового сырья месторождения «Горное» Житомирской области как флюсующего компонента керамогранитных масс. Определено соответствие химического состава пегматитов требованиям действующего стандарта на кварц-полевошпатовое сырье и установлено, что по показателям калиевого модуля и содержанию оксида ферума они являются некондиционными. Проанализированы количественные показатели плавкости исследуемых пород: температуры полного плавления, поверхностного натяжения и вязкости расплавов, коэффициентов, характеризующих активность их взаимодействия с твердым веществом. Установлена возможность использования пегматитов как плавней в энергосберегающей технологии плотноспеченной строительной керамики с температурой обжига не выше 1150 °С.

Ключевые слова: пегматит, химико-минеральный состав, свойства расплавов, плавкость сырья, плотноспеченная строительная керамика.

The work is devoted to the important problem of the study of quartz-feldspar raw material extracted by the State Enterprise "Spat", to establish the possibility of its use as a flux in the energy-saving technology of ceramic granite. The possibility of using the pegmatite raw material of the "Gornoye" deposit of the Zhytomyr region as a fluxing component of ceramic granite is investigated. The chemical composition of pegmatite has been determined to meet the requirements of the current standard for quartz-feldspar raw materials, and it has been established that the parameters of the potassium module and the content of the ferric oxide are substandard. On the results of theoretical and practical evaluation of the technological properties of pegmatite samples is the best in terms of fusibility, which is the pegmatite PA, for which the ratio of "albite : quartz" is 1 : 0.72. The theoretical temperature of forming a homogeneous melt of this pegmatite is 1050 °C, in which the melt is characterized by a viscosity of $10^{3.97}$ Pa·s and increased activity. A somewhat worse meltability is predicted for PG pegmatite containing 1.5 times more quartz, forming a homogeneous melt at a temperature of 1100 °C with a viscosity of $10^{4.04}$ Pa·s. The possibility of using pegmatite as flux in the energy-saving technology of densely-sintered construction ceramics with a firing temperature not higher than 1150 °C is established.

Keywords: pegmatite, chemical-mineral composition, properties of melts, fusibility of raw materials, densely-sintered construction ceramics.

Вступ. Виробництво і споживання керамограніту в Україні останніми роками характеризується стійкою позитивною динамікою [1]. Це зумовлено високим рівнем технічних і споживчих характеристик виробів, широкими можливостями їх використання в сучасному інтер'єрі та екстер'єрі. Вітчизняний ринок керамограніту є самодостатнім завдяки тому, що в Україні працюють декілька профільних підприємств, що виробляють конкурентоспроможну продукцію і мають гарний експортний потенціал (ПАТ «Харківський плитковий завод», ПрАТ «Піастрелла», компанії «Атем», «Cersanit-Україна», «Zeus Ceramica»).

Виробництво керамограніту є високотехнологічною, але ресурсо- та енергоємною галуззю, яка споживає великі кількості мінеральної сировини та енергетичних ресурсів. Сучасні керамогранітні маси для забезпечення щільноспеченої структури матеріалу потребують досить високих температур випалу (на рівні 1200 °С) і значної кількості плавнів, яким нале-

жить вирішальна роль в процесі спікання матеріалу.

Як плавні зазвичай використовують польовошпатові концентрати або кварц-польовошпатові матеріали – продукти збагачення польових шпатів, гранітно-пегматитової сировини або лужних каолінів. Україна відноситься до найперспективніших країн світу з точки зору видобутку польовошпатової сировини із загальними запасами близько 16,5 млн. т, але на сьогодні серед врахованих Державним балансом з одинадцяти родовищ розробляється лише шість. Станом на 01 січня 2017 року сумарний видобуток сировини на цих родовищах (Житомирська, Закарпатська, Хмельницька області) становив лише 486 тис. т (3 %) [2]. Тому існує дефіцит вітчизняної польовошпатової сировини, яка для подолання дефіциту завозиться з країн ближнього зарубіжжя в кількості близько 100 тис. т щорічно [3], що робить актуальною задачу імпортозаміщення в цій галузі.

На вітчизняному ринку польовошпатової сировини

вини найбільш відомим є Дочірнє підприємство «Шпат» холдингу «Агромат» (Житомирська область), яке видобуває і переробляє кварц-польовошпатову сировину з родовища «Гірне» та незбагачений каолін лужний з родовища «Йосипівське». В напрямку переробки кварц-польовошпатової сировини підприємство працює за ТУ У08.9-24705521-001:2013 і виробляє пегматити для тонкої кераміки (марки ПТ), санітарно-технічних виробів, облицювальної плитки (марки ПБ), будівельної кераміки (марки ПВ) і працює над розширенням асортиментного ряду цих мінеральних продуктів. Для кварц-польовошпатових порід внаслідок їх різного генезису характерна мінливість хіміко-мінерального складу зі значними коливаннями вмісту кварцу, що відбивається на технологічних властивостях порід і потребує їх вивчення у прив'язці до конкретної керамічної технології.

Таблиця 1 – Хімічний склад флюсуючої сировини

Сировина	Вміст оксидів, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO + MgO	в. п. п.
ПБ	76,25	13,91	–	1,37	4,06	3,76	–	0,65
ПТ	66,92	16,53	0,34	3,61	5,04	3,99	1,88	1,69

Для теоретичної оцінки характеристик плавкості сировини, зокрема температур існування гомогенних розплавів, використано метод фазових діаграм. При застосуванні цього методу використано потрібну діаграму мінералів «альбіт – мікроклін – кварц», побудовану Шерером [4].

Для розрахунку в'язкості і поверхневого натягу розплавів використовували методику Голеуса В. І. [5], активність розплавів оцінювали за коефіцієнтами,

Метою даної роботи є дослідження кварц-польовошпатової сировини, яку видобуває ДП «Шпат», для встановлення можливості її використання як плавня в енергозберігаючій технології керамограніту з температурою випалу не вище 1150 °С.

Матеріали і методи дослідження. В дослідженні використовували два види пегматитової сировини, яка видобувається на ділянці «Вільха» родовища «Гірне» Житомирської області.

Дослідні сировинні матеріали представляють собою продукти переробки пегматитів цієї ділянки (марки ПТ і ПБ) з хімічним складом, наведеним в таблиці 1.

Вибір дослідних проб обумовлений тим, що згідно з метою роботи необхідно було визначити можливість використання в технології керамограніту двох принципово різних марок пегматитів.

запропонованими авторами робіт [6, 7], їх плавкість – термічною обробкою проб за температури 1200 °С.

Результати досліджень та їх обговорення. На першому етапі дослідження здійснено аналіз хімічного складу порід на предмет його відповідності Технічним умовам підприємства (ТУ У08.9-24705521-001:2013). Хімічні показники порід, які регламентуються цим документом, у порівнянні з фактично визначеними наведені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Класифікаційні ознаки дослідних порід

Вміст компонентів, мас. %	ПБ		ПТ	
	норма	за фактом	норма	за фактом
Al ₂ O ₃ не менше	13,00	13,4	14,00	16,10
Fe ₂ O ₃ не більше	0,80	1,30	0,35	3,50
Na ₂ O + K ₂ O, не менше	7,00	7,50	8,00	8,80
K ₂ O не менше	4,00	3,90	4,00	4,90
SiO ₂ не більше	78,00	73,3	75,00	65,10

Як можна побачити з таблиці 2, обидва пегматити характеризуються високим вмістом Fe₂O₃, кількість якого перевищує нормативні показники для марки ПБ в 1,6 разів і для марки ПТ – в 10 разів. Це робить їх некондиційними за кількістю оксиду феруму. Усі інші показники знаходяться в межах норми, визначеної Технічними умовами.

В ряду технологічних властивостей флюсуючих матеріалів в першу чергу розглядалася їх плавкість, під якою розуміється здатність сировини утворювати

розплав за різних температур. Оцінка плавкості за хімічним складом сировини полягала у визначенні двох кількісних показників, що характеризують особливості хімічного складу. Перший показник (калієвий модуль K₂O / Na₂O) характеризує відношення більш тугоплавкого польового шпату (мікрокліну) до менш тугоплавкого (альбіту) і для личкувальних плиток має становити 0,5 або 0,7 залежно від марки кварц-польовошпатового матеріалу згідно з ГОСТ 15 045-78.

Оксидне співвідношення $\Sigma(RO, R_2O, Fe_2O_3) /$

$\Sigma(\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3)$, запропоноване авторами роботи [7] стосовно низькотемпературного фарфору, враховує різну функціональну роль оксидів у складі плавнів. За цим відношенням чисельник відображає кількість флюсів, а знаменник – кількість тугоплавких компонентів. Останні при топленні польових шпатів переходять у розплав, роблячи його більш в'язким, і таким чином впливають на швидкість його накопичення, а отже й на плавкість сировини. Чим більшим є значення цього показника, тим кращою виявляється його плавкість.

Розрахункові показники плавкості є наступними: калієвий модуль для пегматиту ПБ складає 1,08, а співвідношення $\Sigma(\text{RO}, \text{R}_2\text{O}, \text{Fe}_2\text{O}_3) / \Sigma(\text{SiO}_2,$

$\text{Al}_2\text{O}_3) - 0,10$; для пегматиту ПТ – 1,26 і 0,17 відповідно.

З цих даних можна зробити висновок, що жоден з плавнів за калієвим модулем не задовольняє вимоги стандарту на таку сировину. Виходячи зі значень оксидного відношення, плавкість пегматиту ПТ є кращою у порівнянні з пегматитом ПБ.

Уточнення характеристик плавкості сировини здійснювали із залученням діаграми Шерера, для чого на основі її хімічного складу сировини визначено вміст в ній основних породоутворюючих мінералів (альбіту, мікрокліну, кварцу). Розрахований мінеральний склад сировини і мінеральний склад, приведений до діаграми Шерера, наведений в таблиці 3.

Таблиця 3 – Вміст породоутворюючих мінералів у сировині

Сировина	Розрахунковий мінеральний склад, мас. %			Приведений мінеральний склад, мас. %		
	альбіт	мікроклін	кварц	альбіт	мікроклін	кварц
ПБ	31,90	28,21	38,73	32,30	28,50	39,20
ПТ	33,84	29,87	24,30	38,50	33,90	27,60

Розрахований мінеральний склад порід, зокрема вміст в них кварцу, вказує на те, що проба ПБ належить, скоріш за все, до гранітних пегматитів. На рисунку 1 наведено положення фігуративних точок складів сировини, приведених до діаграми Шерера.

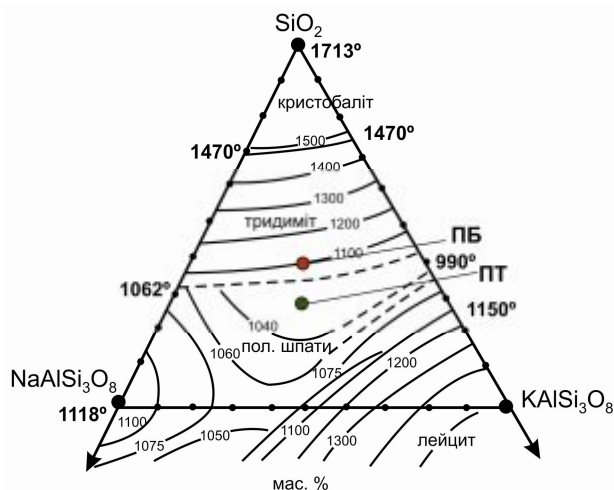


Рис. 1 – Положення точок приведенного мінерального складу сировини на діаграмі Шерера

Як виходить з даних рисунку 1, обидва плавні є відносно легкотопкими. Температури їх повного топлення знаходяться на рівні 1100 °C для пегматиту ПБ і 1050 °C – для пегматиту ПТ. Видно, що останній характеризується кращою плавкістю, і це узгоджується з результатами аналізу плавкості, отриманими з використанням кількісних критеріїв їх хімічного складу.

Головною умовою ефективного використання

плавнів є можливість створення за необхідних температур випалу розплаву із значенням в'язкості в межах $10^2 - 10^3$ Па·с та поверхневим натягом не вище ніж 0,35 Н/м. Розрахункові значення цих властивостей розплавів, отриманих за температур повного топлення, свідчать про відповідність поверхневого натягу розплаву означеним вимогам і дещо підвищені значення в'язкості розплавів, що дозволить отримувати вироби без ознак високотемпературної деформації. Для пегматиту ПБ логарифм в'язкості (Па·с) становить 4,04, для пегматиту ПТ – 3,97.

В технології щільноспеченої кераміки найкращим механізмом формування матеріалу є рідкофазне спікання, при якому розплав взаємодіє з твердою фазою. Саме такий механізм забезпечує максимальний рівень спікання матеріалу під час випалу та позитивно впливає на властивості готового продукту. При формуванні структури за таким механізмом важливою характеристикою розплаву є його активність.

В теорії та практиці кам'яно-керамічних матеріалів на сьогодні не існує розрахункових методів, за якими можна було б апіорі оцінювати активність розплаву.

В той же час в технології вогнетривів з тією ж самою метою досить широко використовуються різні розрахункові показники, за якими технологи прогнозують шлакостійкість алюмосилікатних вогнетривів.

Один з таких показників для розплавів кислого характеру, якими і є розплави кварц-польовошпатової сировини, запропонований Зальмангом і розраховується за формулою [6]:

$$K = \frac{R_2O + RO}{R_2O_3 + RO_2 + R_2O_5}$$

В чисельник формули включаються оксиди, які діють на шамот «роз'їдаючим» чином, знаменник містить оксиди, які не реагують з вогнетривом.

Для розплаву пегматиту ПБ коефіцієнт Зальманга знаходиться на рівні 0,08, для розплаву пегматиту ПТ він становить 0,13.

Така відмінність коефіцієнтів вказує на більшу активність розплаву пегматиту ПТ з точки зору його взаємодії з твердою фазою випалюваного матеріалу.

Експериментальне вивчення флюсуючої здатності дослідної сировини проводили шляхом випалу сформованих з них зразків у формі плиток за температури 1200 °С.

При цьому тонина помелу проб була однаковою і відповідала повному проходженню порошку крізь сито № 0063.

Візуально аналізувався зовнішній вигляд випалених зразків, зокрема ступінь їх оплавленості, а також колір розплавів. Зовнішній вигляд випалених зразків пегматитів наведений на рисунку 2.



Зразок ПБ

Зразок ПТ

Рис. 2 – Вогневі проби плавнів, отримані за температури 1200 °С

Як видно з наведеного рисунку, розплави плавнів мають різні кольори, які узгоджуються з їх хімічним складом – темніше забарвлення характерне для пегматиту ПТ, який містить більшу кількість оксиду феруму. Якість розплаву – чистий, без «мушки».

Ступінь оплавленості зразків є високим (з ознаками «кипіння») і приблизно однаковим, але все ж таки дещо більшим для пегматиту ПТ, що містить більшу кількість альбіту з температурою топлення 1118 °С і найменшу – вільного кремнезему (температура топлення 1726 °С).

Логічно припустити, що співвідношення цих мінералів буде в найбільшому ступені впливати на плавкість дослідних

Виходячи з даних таблиці 3, для пегматиту ПБ порід співвідношення «альбіт : кварц» становить 1 : 1,2, для пегматиту ПТ – 1 : 0,72.

З цього виходить, що за однієї і тієї самої температури більшої кількості розплаву слід очікувати саме від пегматиту ПТ, для якого на одну частину легкоплавкого мінералу альбіту приходить менша частина тугоплавкого кварцу.

Оплавленість форми зразків і відсутність деформації свідчить про підвищену в'язкість отриманих розплавів, що узгоджується з розрахунковими даними щодо цієї властивості.

Важливо зазначити, що згідно з ГОСТ 15045-78 – єдиним нормативним документом, в якому прописані вимоги до кварц-польовошпатової сировини, призначеної для щільноспечених плиток з низькотемпературного фарфору, жодна з дослідних проб пегматитів в повній мірі не відповідає цим вимогам.

До того ж хімічний склад проб не відповідає вимогам діючих на ДП «Шпат» технічних умов, а отже така сировина може вважатися некондиційною.

Але, незважаючи на це, за характеристиками плавкості вона може бути використана як флюсуюча сировина в технології керамограніту з температурою випалу не більше 1150 °С.

Висновки.

За результатами теоретичної і практичної оцінки технологічних властивостей пегматитових проб ДП «Шпат» найкращим з точки зору плавкості є пегматит ПТ, для якого співвідношення «альбіт : кварц» становить 1 : 0,72.

Теоретична температура утворення гомогенного розплаву цього пегматиту становить 1050 °С, за якої розплав характеризується в'язкістю $10^{3,97}$ Па·с і підвищеною активністю.

Дещо гірша плавкість прогнозується для пегматиту ПБ, який містить у півтора рази більшу кількість кварцу, утворює гомогенний розплав за температури 1100 °С з в'язкістю $10^{4,04}$ Па·с.

Обидві пегматити слід вважати некондиційними і такими, що не відповідають вимогам діючого стандарту на кварц-польовошпатові матеріали для щільноспеченої будівельної кераміки (ГОСТ 15045-78) за калієвим модулем і вмістом оксиду феруму.

В той же час, базуючись на розглянутих кількісних показниках та експериментально визначеній плавкості порід, можна стверджувати, що обидві пегматити можуть бути використані як плавні в енергозберігаючій технології керамограніту, для якого світлий колір матеріалу не є принциповим.

Список літератури

1. Луців Н. В. Товарознавчі аспекти дослідження вітчизняного ринку керамічної плитки / Н. В. Луців, М. С. Тис // Науковий вісник НЛТУ України. – 2017. – Т. 27, № 3. – С. 148 – 153.
2. Мінеральні ресурси України, 2017 рік: щорічник / Держ. науково-виробниче підприємство «Державний інформаційний геологічний фонд України» / відп. за вип. Н. В. Корпан. – К.: ДНВП «Геоінформ України», 2017. – 268 с.
3. Гурський Д. С. Металічні і неметалічні корисні копалини України: в 3 т. / [Д. С. Гурський, К. Ю. Єсипчук, В. І. Калінін та ін.]. – Київ-Львів: Центр Європи, 2006. – Т. 2. Неметалічні корисні копалини. – 552 с.
4. Минералы. Справочник. Диаграммы фазовых равновесий: в 2 т. / под ред. В. Ф. Чухрова, В. В. Лапина, Н. И. Овсянниковой. – М.: Наука, 1974. – Т. 2. Фазовые равновесия, важные для технического минералообразования. – 490 с.
5. Голєус В. І. Основи хімічних технологій скла, скловиробів та склопокривів / В. І. Голєус. – Дніпропетровськ: Літограф, 2016. – 192 с.
6. Зальманг Г. Физико-химические основы керамики / Г. Зальманг. – М.: Госстройиздат, 1959. – 395 с.
7. Рищенко М. І. Щільноспечена кераміка для виготовлення жаростійкого хіміко-лабораторного посуду / [М. І. Рищенко, Л. П. Щукіна, Л. О. Міхєєнко та ін.] // Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». – 2014. – № 114. – С. 116 – 123.
8. Bulletin of UNFU, Lviv, RVV UNFU Publ., 2017, Vol. 27, No. 3, pp. 148 – 153.
9. Mineral'ni resursy Ukrainy, 2017 rik: Shchorichnyk [Mineral Resources of Ukraine, 2017: yearbook] vidp. za vyp. N. V. Korpan. Kyiv, DNVP «Heoinform Ukrainy» Publ., 2017, 268 p.
10. 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: v 3 t. T. 2. Nemetalichni korysni kopalyny [Metallic and nonmetallic minerals of Ukraine: in 3 Vols. Vol. 2. Nonmetallic minerals]. Kyiv-L'viv, Tsentr Yevropy Publ., 2006, 552 p.
11. Mineraly. Spravochnik. Diagrammy fazovyh ravnovesij: v 2 t. pod red. V. F. Chuhrova, V. V. Lapina, N. I. Ovsyannikovej, T. 2. Fazovyh ravnovesij, vazhnye dlya tekhnicheskogo mineraloobrazovaniya [Minerals. Directory. Diagrams of phase equilibria: 2 Vols. Vol. 2. Phase equilibria important for technical mineral formation] pod red. V. F. Chuhrova, V. V. Lapina, N. I. Ovsyannikovej. Moscow, Nauka Publ., 1974, 490 p.
12. Holeus V. I. Osnovy khimichnykh tekhnolohiy skla, sklovyroviv ta sklopokryttiv [Basis of chemical technologies of glass, glassware and glass coverings]. Dnipropetrovsk, Litohraf Publ., 2016, 192 p.
13. Zal'mang G. Fiziko-himicheskie osnovy keramiki [Physicochemical basis of ceramics]. Moscow, Gosstrojizdat Publ., 1959, 395 p.
14. Ryshchenko M. I., Shchukina L. P., Mikheyenko L. O., Tsovm V. V., Vernyhora K. P. Shchil'nospechena keramika dlya vyhotovlennya zharo-stiykoho khimiko-laboratornoho posudu [Dense sintered ceramics for the production of heat-resistant chemical and laboratory utensils]. Zbirnyk naukovykh prats' PAT «UKRNDI VOHNTRYVIV IM. A. S. BEREZHNOHO» [Collection of scientific works of the PJSC "URI of Refractories named after A. S. Berezhnoi"], Kharkov, 2014, No. 114, pp. 116 – 123.

References (transliterated)

1. Lutsiv N. V., Tys M. S. *Tovaroznachchi aspekty doslidzhennya vitchyznyanoho rynku keramichnoyi plytky* [Some commodity aspects of the domestic ceramic tile market research]. Scientific

Надійшла (received) 20.12.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Технологічна якість пегматитів ДП «Шпат» як флюсуючої сировини для виробництва керамограніту / Л. П. Щукіна, К. Б. Богданова, О. В. Пилипчатін, Є. В. Колесник, М. В. Тихомірова // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 49 (1270). – С. 94 – 99. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Технологическое качество пегматитов ГП «Шпат» как флюсующего сырья для производства керамогранита / Л. П. Щукіна, Е. Б. Богданова, А. В. Пилипчатин, Е. В. Колесник, М. В. Тихомірова // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 49 (1270). – С. 94 – 99. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Technological quality of pegmatites of the SE “Spat” as a fluxing raw material for the production of ceramic granite / L. P. Shchukina, K. B. Bohdanova, O. V. Pylypchatin, Ye. V. Kolesnyk, M. V. Tykhomyrova // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, chemical technology and ecology. – Kharkiv: NTU “KhPI”, 2017. – No 49 (1270). – P. 94 – 99. – Bibliogr.: 7. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Щукіна Людмила Павлівна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, м. Харків; тел.: (067) 577-10-63; e-mail: milinvest@meta.ua

Щукіна Людмила Павлівна – кандидат технічних наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», профессор кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, г. Харьков; тел.: (067) 577-10-63; e-mail: milinvest@meta.ua

Shchukina Liudmyla Pavlivna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv; Professor of Department Technology of ceramics, refractories, glass and enamels, Kharkiv; tel.: (067) 577-10-63; e-mail: milinvest@meta.ua

Богданова Катерина Борисівна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», науковий співробітник, м. Харків; тел.: (099) 264-56-10; e-mail: Catherine@i.ua

Богданова Екатерина Борисовна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», научный сотрудник, г. Харьков; тел.: (099) 64-56-10; e-mail: Catherine@i.ua

Bohdanova Kateryna Borysivna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Researcher, Kharkiv, tel.: (099) 264-56-10; e-mail: Catherine@i.ua

Пилипчатін Олександр Вікторович – Товариство з обмеженою відповідальністю «Плінфа», керівник дослідного відділу, м. Харків; тел.: (063) 472-22-21; e-mail: o.pylypchatin@plinfainfo

Пилипчатин Александр Викторович – Общество с ограниченной ответственностью «Плинфа», начальник исследовательского отдела, г. Харьков; тел.: (063) 472-22-21; e-mail: o.pylypchatin@plinfainfo

Pylypchatin Oleksandr Victorovych – Limited liability company “Plinfa”, headman of the Research department, Kharkiv; tel.: (063) 472-22-21; e-mail: o.pylypchatin@plinfainfo

Колесник Євгенія Володимирівна – Товариство з обмеженою відповідальністю «Плінфа», інженер-технолог дослідного відділу, м. Харків; тел.: (063) 731-29-89; e-mail: o.kolesnik@plinfainfo

Колесник Евгения Владимировна – Общество с ограниченной ответственностью «Плинфа», инженер-технолог исследовательского отдела, г. Харьков; тел.: (063) 731-29-89; e-mail: o.kolesnik@plinfainfo

Kolesnyk Yevheniia Volodymyrivna – Limited liability company “Plinfa”, process engineer of the Research department, Kharkiv; tel.: (063) 731-29-89; e-mail: o.kolesnik@plinfainfo

Тихомирова Марина Володимирівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент, м. Харків; тел.: (073) 218-63-94; e-mail: Tmmarinka@gmail.com

Тихомирова Марина Владимировна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», студент, г. Харьков; тел.: (073) 218-63-94; e-mail: Tmmarinka@gmail.com

Tykhomyrova Maryna Volodymyrivna – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Student, Kharkiv, tel.: (073) 218-63-94; e-mail: Tmmarinka@gmail.com

ЗМІСТ

1.	Байрачний Б. І., Желавська Ю. А., Бондаренко Л. М., Руденко Н. О., Желавський С. Г. Використання відновлюваних джерел енергії в електросинтезі водню без виділення кисню	5
2.	Білоус Т. А., Тульський Г. Г., Матрунчик О. Л. Обґрунтування складу електроліту для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти	10
3.	Буц Ю. В. Моделювання ризику ураження пожежами лісових екогеосистем у Харківському регіоні	15
4.	Ведь М. В., Сахненко М. Д., Каракуркчі Г. В., Горохівський А. С., Галак О. В. Використання змішаних оксидів кобальту і алюмінію для внутрішнього циліндрового каталізу	20
5.	Дерібо С. Г., Артеменко В. М., Леценко С. А., Корогодська А. М. Особливості анодної поведінки срібла і його ювелірних сплавів у розчинах на основі роданіда калію	27
6.	Диаб Х. М., Тульский Г. Г., Муратова Е. Н., А. Г. Тульская Выбор электродных материалов для электрохимической стабилизации воды	34
7.	Логвинков С. М., Остапенко И. А., Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Цанко Н. С., Борисенко О. Н. Муллит и соединения группы силлиманита в технологии керамики и огнеупоров	39
8.	Майзеліс А. О., Артеменко В. М., Любімов А. І. Властивості покриттів сплавом цинк-нікель, осаджених при надграничних густинах струму	49
9.	Кравченко О. В., Пантелеймонов Р. А., Першина К. Д. Термохімічна поведінка саморозігріваючих систем на основі піролізного заліза в присутності багатоатомних спиртів	54
10.	Подустов М. О., Дзевочко А. І., Лисаченко І. Г., Дзевочко О. М. Аналіз процесу сульфатування в трубчастому плівковому реакторі методом математичного моделювання	60
11.	Самойленко С. О., Гомозов В. П., Дерібо С. Г., Білоус Т. А. Вплив механічної обробки поверхні сплаву АМГ на поведінку анодних оксидних плівок	66
12.	Смірнова О. Л., Юсов В. І., Шитов В. С. Електролітичне осадження срібних і золотих покриттів із комплексних електролітів на основі органічних лігандів	72
13.	Хитрова І. В., Новожилова Т. Б. Утилізація гідролізного лігніну в якості структуруючої добавки при виготовленні вуглець-металевих композиційних систем	79
14.	Шульга И. В., Гринь Г. И., Кутовой Д. С., Эйхман В. А., Зеленский О. И. Исследование получения синтез-газа для производства аммиака и метанола	86
15.	Щукіна Л. П., Богданова К. Б., Пилипатін О. В., Колесник Є. В., Тихомирова М. В. Технологічна якість пегматитів ДП «Шпат» як флюсуючої сировини для виробництва керамограніту	94

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХПІ»

Збірник наукових праць

Серія:
Хімія, хімічна технологія та екологія
49 (1270) 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, м. 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. № 39-17

Підп. до друку 22 грудня 2017 р. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Таймс. Умов. друк арк. 9,2. Облік.-вид. арк. 9,2.
Тираж 300 пр. Зам. № 896439. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХПІ»

Свідоцтво про реєстрацію суб'єкта видавничої справи ДК №3657 від 24.12.2009
61002, м. Харків, вул. Кирпичова 2

Надруковано у ТОВ «ПЛАНЕТА ПРИНТ»
61002, м. Харків, вул. Багалія 16. 31235131 від 19.12.2000 р.