

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний технічний університет «Хар-
ківський політехнічний інститут»

MINISTRY OF EDUCATION AND
SCIENCE OF UKRAINE

National Technical University
“Kharkiv Polytechnic Institute”

**Вісник
Національного технічного
університету «ХПІ»**

**Серія:
Хімія, хімічна технологія
та екологія**

№ 1

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

**Bulletin
of the National Technical
University “KhPI”**

**Series:
Chemistry, Chemical
Technology and Ecology**

No. 1

Collection of Scientific papers

The edition was founded in 1961

Харків
НТУ «ХПІ», 2019

Kharkiv
NTU “KhPI”, 2019

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія = Bulletin of the National Technical University «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology : зб. наук.пр. / Нац. техн. ун-т «Харків. політехн. ін-т». – Харків : НТУ «ХПІ», 2019. – № 1 2019. – 74 с. – ISSN 2079-0821.

У збірнику представлені результати досліджень в галузі органічної та неорганічної хімії, хімічної технології та інженерії з різних спеціалізацій, промислової біотехнології, екології, ресурсозбереження та захисту навколишнього середовища.

The collection presents the results of research in the field of organic and inorganic chemistry, chemical technology and engineering from different specializations, industrial biotechnology, ecology, resource saving and environmental protection.

Державне видання.

Свідоцтво Держкомітету з інформаційної політики України КВ №23780-13620Р від 14 лютого 2019 року.

Мова статей – українська, російська та англійська.

Засновник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».

Founder National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”.

Редакційна колегія серії:

Відповідальний редактор:

Рищенко І. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна.

Відповідальний секретар:

Гапонова О. О., к-т техн. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна.

Editorial staff:

Associate editor:

Ryshchenko Igor, dr. tech. sc., prof. NTU “KhPI”, Ukraine.

Executive secretary:

Gaponova Olena, Ph.D., asst. prof., NTU “KhPI”, Ukraine.

Члени редколегії:

Авраменко В. Л., к-т техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Арсеньєва О. П., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Білецький В. С., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Близнюк О. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Ведь В. С., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Гринь Г. І., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Крамаренко В. Ю., д-р хім. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна;

Краснопольський Ю.М., д-р фарм. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна;

Лісачук Г.В., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Мірошніченко Д.В., д-р техн. наук, с.н.с., НТУ «ХПІ», Україна;

Некрасов П. О., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Посохов С. О., д-р хім. наук, НТУ «ХПІ», Україна;

Росіхін В. В., д-р мед. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Сахненко М. Д., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Товажнянський Л. Л., д-р техн. наук, чл.-кор. НАН України, НТУ «ХПІ», Україна;

Тулський Г. Г., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Циганков О. В. д-р хім. наук, НТУ «ХПІ», Україна;

Шабанова Г. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Шаповров В. П., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Levitskii Ivan, Doctor of Science, Professor, Belarusian State Technological University, Republic of Belarus;

Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bundesrepublik Deutschland;

Ciak Marek J., Dr. hab. Inż., Prof. UWM, Zakład Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, UWM w Olsztynie, Polska;

Rusu Ion Vladimir, Doctor habilitat în Științe tehnice, Profesor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;

Denafas Gintaras, Dr., Professor, Associate Prof., Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Lithuania;

Volker Hesse, Dr., Geschäftsführer bei Saint-Gobain Ceramic Materials, Germany.

Editorial staff members:

Avramenko Vyacheslav, cd. tech. sc., prof. NTU “KhPI”, Ukraine;

Arsenyeva Olga, dr. tech. sc., prof. NTU “KhPI”, Ukraine;

Biletskyy Volodymyr, dr. tech. sc., prof. NTU “KhPI”, Ukraine;

Bliznjuk Olga, dr. tech. sc., prof. NTU “KhPI”, Ukraine;

Ved' Valeriy, dr. tech. sc., prof. NTU “KhPI”, Ukraine;

Gryn Grigoriy, dr. tech. sc., prof. NTU “KhPI”, Ukraine;

Kramarenko Viktor, dr. chem., asst. prof. NTU “KhPI”, Ukraine;

Krasnopolsky Yuriy, dr. Pharm. sc., prof. NTU “KhPI”, Ukraine;

Lisachuk Georgiy, dr. tech. sc., prof. NTU “KhPI”, Ukraine;

Miroshnichenko Denis, dr. tech. sc., NTU “KhPI”, Ukraine;

Nekrasov Pavlo, dr. tech. sc., prof. NTU “KhPI”, Ukraine;

Posokhov Yevgen, dr. chem. sc., asst prof. NTU “KhPI”, Ukraine;

Rosikhin Vasil, dr. med. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Sakhnenko Mykola, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Tovazhnyansky Leonid, dr. tech. sc., member-cor. of National Academy of Science of Ukraine, NTU “KhPI”, Ukraine ;

Tulskiy Hennadii, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Tsygankov Alexander, dr. chem. sc, prof., NTU “KhPI”, Ukraine

Shabanova Galina, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Shapovrov Valeriy, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Levitskii Ivan, Doctor of Science, Professor, Belarusian State Technological University, Republic of Belarus;

Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bundesrepublik Deutschland;

Ciak Marek J., Dr. hab. Inż., Prof. UWM, Zakład Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, UWM w Olsztynie, Polska;

Rusu Ion Vladimir, Doctor habilitat în Științe tehnice, Profesor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;

Denafas Gintaras, Dr., Professor, Associate Prof., Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Lithuania;

Volker Hesse, Dr., Geschäftsführer bei Saint-Gobain Ceramic Materials, Germany.

Протокол № 5 від 23 квітня 2019 р.

Рекомендовано до друку Вченою Радою НТУ «ХПІ»

Т. А. БЕЛОУС, Г. Г. ТУЛЬСЬКИЙ, І. Х. ШАХІН, К. М. КРОТИНОВА

АДСОРБЦІЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ТА ПРОМОТОРІВ УТВОРЕННЯ ПЕРОКСО-ГРУП НА ПЛАТИНІ ПРИ ВИСОКИХ АНОДНИХ ПОТЕНЦІАЛАХ

Вступ. Пероксиоцтова кислота – це сильний дезінфектант з широким спектром антимікробної активності. Використовується як дезінфікуючий і протимікробний засіб. Переваги використання пероксиоцтової кислоти: відсутні стійкі токсичні похідні, незначна залежність від рН, ефективність та короткий час контакту. В промислових масштабах одержують хімічним синтезом, проте він має безліч суттєвих недоліків. Застосування електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти, безпосередньо на місцях використання, виключає витрати пов'язані з хімічним синтезом, транспортуванням та зберіганням. Проблема розуміння та керування процесом електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти ставить задачу отримання нових даних про адсорбцію компонент-розчину в області високих анодних потенціалів. **Мета роботи:** дослідити адсорбцію оцтової кислоти та промоторів утворення пероксо-груп на платині при високих анодних потенціалах. **Методи дослідження.** Адсорбція оцтової кислоти та промоторів утворення пероксо-груп досліджувалася методом кривих зарядження на поверхні Pt/PtO електроду. **Результати.** Показано, що зсув потенціалу в електропозитивну область призводить до безперервного росту адсорбції оцтової кислоти разом з ростом заряду поверхні платини. Показано, що при зсуві електродного потенціалу в електропозитивну область адсорбція добавок іонів Cl^- , Br^- та I^- безперервно зростає з ростом заряду поверхні платини. Показано, що залежність адсорбції іонів CNS^- від потенціалу має максимум при $\approx 1,85$ В. Подальше зменшення адсорбції іонів CNS^- пов'язане з більш міцною адсорбцією їх продукту окислення – CN^- . Встановлено, що по впливу на поверхню електроду аніони розташовуються в ряд $\text{CNS}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти доцільно використовувати добавки Cl^- , Br^- та I^- , бо вони сприяють збільшенню виходу за струмом цільового продукту в порівнянні з вихідним розчином. Добавка CNS^- не ефективна. Це пояснюється специфічною адсорбцією іонів CNS^- на поверхні платинового електроду.

Ключові слова: адсорбція; оцтова кислота; пероксиоцтова кислота; промотори; платиновий анод.

Т. А. БЕЛОУС, Г. Г. ТУЛЬСЬКИЙ, И. Х. ШАХИН, К. Н. КРОТИНОВА

АДСОРБЦІЯ УКСУСНОЇ КИСЛОТИ І ПРОМОТОРІВ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРОКСО-ГРУПП НА ПЛАТИНІ ПРИ ВИСОКИХ АНОДНИХ ПОТЕНЦІАЛАХ

Введение. Пероксиуксусная кислота – это сильный дезинфектант с широким спектром антимикробной активности. Используется как дезинфицирующее и противомикробное средство. Преимущества использования пероксиуксусной кислоты: отсутствуют стойкие токсичные производные, незначительная зависимость от pH, эффективность и недлительное время контакта. В производственных масштабах получают химическим синтезом, но он имеет множество существенных недостатков. Применение электрохимического синтеза пероксиуксусной кислоты, непосредственно на местах использования, исключает расходы, связанные с химическим синтезом, транспортировкой и хранением. Проблема понимания и управления процессом электрохимического синтеза пероксиуксусной кислоты ставит задачу получения новых данных об адсорбции компонент-раствор в области высоких анодных потенциалов. **Цель работы:** исследовать адсорбцию уксусной кислоты и промоторов образования пероксо-групп на платине при высоких анодных потенциалах. **Методы исследования.** Адсорбция уксусной кислоты и промоторов образования пероксо-групп исследовалась методом кривых заряджения на поверхности Pt/PtO электрода. **Результаты.** Показано, что сдвиг потенциала в электропозитивную область приводит к непрерывному росту адсорбции уксусной кислоты вместе с ростом заряда поверхности платины. Показано, что при сдвиге електродного потенциала в электропозитивную область адсорбция добавок ионов Cl^- , Br^- и I^- непрерывно возрастает с ростом заряда поверхности платины. Показано, что зависимость адсорбции ионов CNS^- от потенциала имеет максимум при $\approx 1,85$ В. Дальнейшее уменьшение адсорбции ионов CNS^- связано с более прочной адсорбцией их продукта окисления – CN^- . Установлено, что по влиянию на поверхность электрода анионы размещаются в ряд $\text{CNS}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Для электрохимического синтеза пероксиуксусной кислоты целесообразно использовать добавки Cl^- , Br^- и I^- , они способствуют увеличению выхода по току целевого продукта в сравнении с исходным раствором. Добавка CNS^- не эффективна. Это объясняется специфической адсорбцией ионов CNS^- на поверхности платинового электрода.

Ключевые слова: адсорбция; уксусная кислота; пероксиуксусная кислота; промоторы; платиновий анод.

Т. А. БЕЛОУС, Г. Г. ТУЛЬСЬКИЙ, И. Х. ШАХИН, К. Н. КРОТИНОВА

ADSORPTION OF ACETIC ACID AND THE PROMOTERS OF FORMATION OF PEROXO GROUPS ON PLATINUM AT HIGH ANODIC POTENTIALS

Introduction. Peroxyacetic acid is a strong disinfectant with a wide spectrum of antimicrobial activity. The advantages of peroxyacetic acid are: no stable toxic derivatives, the dependence on pH is insignificant, efficiency and contact time are nondurable. Peroxyacetic acid is produced on an industrial scale by chemical synthesis. The output product requires specific storage conditions. Electrochemical methods of synthesis of peroxyacetic acid are divided into two directions: 1) production of PAA by the cathodic generation of hydrogen peroxide with the presence of acetic acid; 2) production peroxyacetic acid through the anodic oxidation. The advantages of electrochemical synthesis are production of peroxyacetic acid directly “in situ” and synthesis of diluted peroxyacetic acid and acetic acid. The problem of understanding and managing the process of peroxyacetic acid electrochemical synthesis poses the problem of obtaining new data on the component-solution adsorption in the region of high anodic potentials. **The aim:** to investigate the adsorption of acetic acid and promoters of the formation of peroxo groups on platinum at high anodic potentials. **Research methods.** The adsorption of acetic acid and peroxo group formation promoters was studied using the charging curves method on the surface of a Pt/PtO electrode. **Results.** It is shown that the potential shift to the electropositive region leads to a continuous increase in the adsorption of acetic acid along with an increase in the charge of the platinum surface. It is shown that when the electrode potential shifts to the electropositive region, the adsorption of Cl^- , Br^- and I^- ions increases continuously with increasing platinum surface charge. It is shown that the dependence of the adsorption of CNS^- ions on the potential has a maximum at ≈ 1.85 V. A further decrease in the adsorption of CNS^- ions is associated with a stronger adsorption of their oxidation product – CN^- . It has been established that, by the effect on the electrode surface, anions are placed in the $\text{CNS}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ series. Cl^- , Br^- and I^- additives should be used for the electrochemical synthesis of peroxyacetic acid. They contribute to an increase in the current efficiency of the target product in comparison with the initial solution. CNS^- additive is not effective. This is explained by the specific adsorption of CNS^- ions on the surface of a platinum electrode.

Keywords: adsorption; acetic acid; peroxyacetic acid; promoters; platinum anode.

Вступ. Пероксиоцтова кислота (далі ПООК) – це сильний дезінфектант з широким спектром антимікробної активності. Бактерицидна та спороцидна концентрація ПООК відповідає значенням 0,001...0,3 %, а наприклад, пероксиду водню – відповідно 1...3 %. Використовується як дезінфікуючий і протимікробний засіб в медицині та харчовій промисловості, для дезінфекції стічних вод, 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. Переваги ПООК: відсутність стійких токсичних похідних, незначна залежність від рН, ефективність та короткий час контакту. Широкому розповсюдженню перешкоджає висока вартість ПООК пов'язана з обмеженим виробництвом та нетривалим терміном зберігання.

В промислових масштабах ПООК одержують хімічним синтезом, шляхом взаємодії концентрованої оцтової кислоти з концентрованим пероксидом водню в присутності кислотного каталізатору. В якості кислотного каталізатору найчастіше використовують H_2SO_4 [1 – 3]. Процес утворення ПООК хімічним способом відбувається зі значними втратами пероксиду водню, а кінцевий продукт потребує застосування стабілізаторів та спеціальних умов зберігання. Застосування електрохімічного методу синтезу ПООК, безпосередньо на місцях використання, виключає витрати пов'язані з хімічним синтезом, транспортуванням та зберіганням, кислота виробляється у кількості, необхідній для споживання [4 – 9].

Складність зв'язків між селективністю анодних реакцій при високих позитивних потенціалах, стан поверхні окисленого електроду та важливість проблеми розуміння та керування процесом електрохімічного синтезу ПООК ставить задачу отримання нових даних про адсорбцію компонент-розчину в даній області потенціалів в умовах, близьких до умов протікання процесів електрохімічного синтезу ПООК. Вирішенню даної проблеми присвячено безліч робіт, тим не менш, навіть для такої, здавалося б, добре вивченої системи, як реакція Кольбе, існують розходження в уявленнях про механізм, природу лімітуючої стадії та характер адсорбції частинок [10, 11].

На основі вище сказаного дана робота присвячена вивченню адсорбції оцтової кислоти та промоторів утворення пероксо-груп на платині при потенціалах, що відповідають електрохімічному утворенню ПООК.

Мета роботи. Дослідити адсорбцію оцтової кислоти та промоторів утворення пероксо-груп на платині при високих анодних потенціалах.

Методика експерименту. Електроліти готували з концентрованої оцтової та сульфатної кислот марки «хч».

Для вивчення адсорбції оцтової кислоти використовували метод кривих зарядження. Дослідження проводили в гальваностатичному режимі при силі струму $I = 0,001$ А. В якості аноду використовували платину. Анод спочатку піддали анодній активації. Потім, записували Е-т криву до виходу потенціалу на постійне значення. Постійні значення величини адсорбції досягаються за 10...12 хв. Всі одержані Е-т криві перераховані та перебудовані в Г-Е криві.

Полярizzaційні виміри проводили за допомогою потенціостату Р-45Х в електрохімічній комірці при температурі 285...288 К. В якості аноду використовували платинову пластину з робочою поверхнею $1,13 \text{ см}^2$. Допоміжний електрод – платина. Електрод порівняння – хлорид-срібний, підведений до поверхні аноду за допомогою скляного ключа. Всі значення потенціалів перераховано відносно водневого електроду.

Електроліз проводили в електролізері з розділенням катодного та анодного простору діафрагмою з полівінілхлориду. Товщина шару електроліту складала 10 мм. Задану температуру електроліту підтримували шляхом пропускання проточної води (278...281 К) через охолоджуючу камеру електролізера. Джерело живлення постійного струму Б5-46. Анод – платина, з робочою поверхнею $17,5 \text{ см}^2$. Допоміжний електрод – 2Х18Н10Т.

Концентрацію напрацьованої ПООК визначали методом йодометричного титрування.

Результати експерименту та їх обговорення. На рис. 1 представлено вольтамперну залежність для 10^{-2} моль/дм³ $\text{CH}_3\text{COOH} + 10^{-2}$ моль/дм³ H_2SO_4 на Pt/PtO.

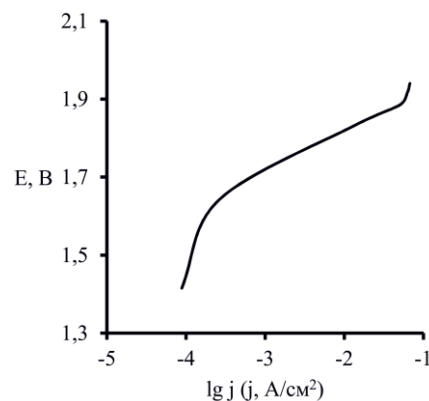
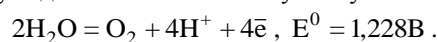


Рисунок 1 – Вольтамперна залежність отримана у водному розчині 3 моль/дм³ $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,5$ моль/дм³ H_2SO_4 на Pt/PtO електроді

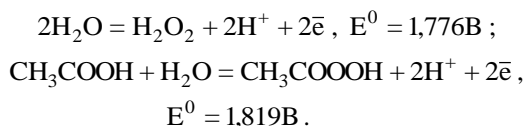
Перша прямолінійна ділянка на рисунку 1 спостерігається при потенціалах 1,40...1,55 В та відповідає процесу виділення кисню по наступному механізму:



Оскільки для даної прямолінійної ділянки ріст потенціалу призводить до незначного росту густини струму, можна стверджувати, що в даному діапазоні потенціалів протікають адсорбційні процеси, що гальмують процес виділення кисню. Дослідженню природи цих адсорбційних процесів присвячена дана робота.

В діапазоні потенціалів 1,55...1,75 В спостерігається перехідна ділянка, яка відповідає сумісному перебігу адсорбційних та електрохімічних процесів (рис. 1).

Друга прямолінійна ділянка спостерігається в діапазоні потенціалів 1,75...1,87 В та відповідає перебігу електрохімічних процесів, що лімітуються кінетичною стадією. Цими електрохімічними процесами, суміщено з виділенням кисню, являються утворення пероксиду водню та ПООК по наступним механізмам:



Подальший зсув потенціалу в електропозитивну область ($> 1,87\text{ В}$) призводить до переважного перебігу наступних суміщених процесів: реакція Кольбе, реакції анодного приєднання та заміщення, деструктивне окислення оцтової кислоти, виділення озону.

На рисунку 2 представлена залежність адсорбції оцтової кислоти від потенціалу для Pt/PtO аноду.

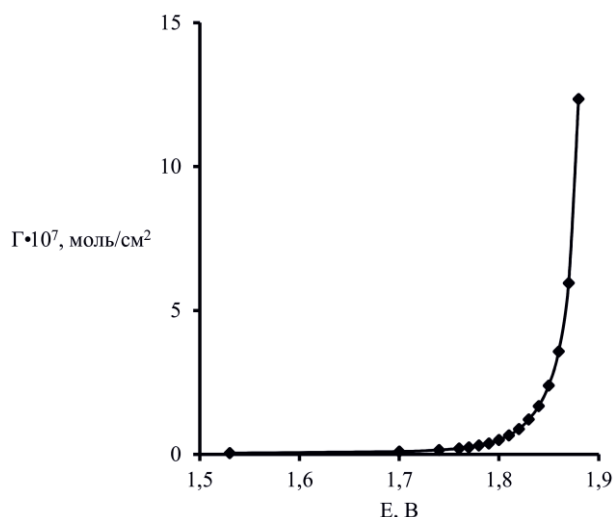
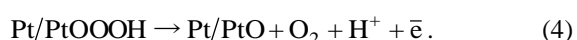
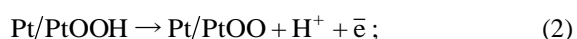


Рисунок 2 – Залежність величини адсорбції оцтової кислоти від потенціалу для Pt/PtO аноду в розчині 10^{-2} моль/дм³ $\text{CH}_3\text{COOH} + 10^{-2}$ моль/дм³ H_2SO_4

При зсуві потенціалу в електропозитивну область поверхня платинового електроду набуває позитивний заряд та починає притягувати аніони. На цій ділянці кривої зарядження утворення подвійного шару супроводжується адсорбцією оцтової кислоти ($E \geq 1,5\text{ В}$). Таким чином, гальмування розряду молекул води на платині в присутності оцтової кислоти є наслідком її міцної та значної по величині адсорбції на окисненій поверхні платинового електроду.

Оскільки адсорбція оцтової кислоти в діапазоні потенціалів $1,5...1,75\text{ В}$ незначна (рис. 2), можна стверджувати, що гальмування процесу виділення кисню, в даному діапазоні потенціалів, пояснюється більш міцною адсорбцією OH^{\cdot} радикальних частинок на поверхні Pt/PtO електроду. Процес виділення кисню в даному випадку перебігає по наступному механізму:



Лімітуючою стадією, в даному випадку, є реакція (4), тобто в даному діапазоні потенціалів недостатньо енергії для перебігу процесу виділення кисню. Таким чином, поява першої прямолінійної ділянки на рис. 1 обумовлена перебігом адсорбційних процесів (1)–(3).

При подальшому зсуві потенціалу в електропозитивну область адсорбція оцтової кислоти безперервно зростає разом з ростом заряду поверхні (рис. 2). Слід зауважити, що друга прямолінійна ділянка на рисунку 1 в діапазоні потенціалів $1,75...1,87\text{ В}$ співпадає з діапазоном потенціалів безперервного росту адсорбції оцтової кислоти на рисунку 2. Таким чином, процес електрохімічного утворення ПООК перебігає через стадію адсорбції оцтової кислоти на поверхні Pt/PtO електроду.

На рисунку 3 наведено структурну формулу молекули оцтової кислоти.

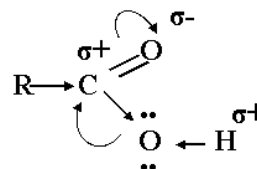


Рисунок 3 – Структурна формула молекули оцтової кислоти

Атом $\text{C}=\text{O}$ несе позитивний заряд (рис. 3), проте він менший порівняно з альдегідами та кетонами. Це відбувається завдяки позитивному мезомерному ефекту атому кисню гідроксильного фрагменту, який має неподілену електронну пару. Таким чином, карбонільна група стає не здатна до реакцій приєднання, які характерні альдегідам та кетонам. Разом з тим, зростає полярність зв'язку $-\text{O}-\text{H}$ гідроксильного фрагменту, іон гідрогену легше відщепляється. Таким чином, кислотні властивості карбонових кислот значно сильніші в порівнянні зі спиртами.

На основі вище сказаного на рисунку 4 наведено структуру адсорбції оцтової кислоти на границі розділу електрод-електроліт.

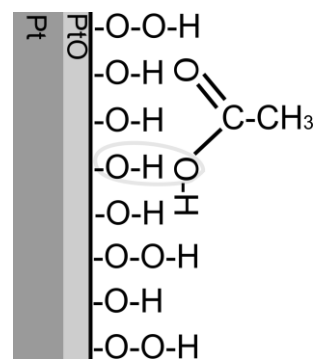


Рисунок 4 – Структура адсорбції оцтової кислоти на границі розділу електрод-електроліт

На рисунку 4 світлим маркером наведено один із можливих варіантів приєднання OH^{\cdot} радикальної частинки (також вона може бути приєднана до молекули оцтової кислоти зі зв'язку $-\text{O}-\text{H}$).

На рисунку 5 представлена залежність адсорбції промоторів утворення пероксо-груп (CNS^- , Cl^- , Br^- , I^-) від потенціалу для Pt/PtO аноду.

На рисунку 5 для CNS^- та I^- при потенціалах $> 1,51\text{ В}$ утворення подвійного шару супроводжується адсорбцією наведених аніонів. Для Cl^- та Br^- при потенціалах $> 1,69\text{ В}$. При подальшому зсуві електрод-

ного потенціалу в електропозитивну область адсорбція добавок іонів Cl^- , Br^- , I^- безперервно зростає з ростом заряду поверхні (рис. 5, залежності 2...4).

Залежність адсорбції від потенціалу для іонів CNS^- має максимум при $\approx 1,85$ В (рис. 5, залежність 1). Поява максимуму адсорбції пояснюється тим, що після його досягнення адсорбовані на поверхні платини іони CNS^- десорбуються в наслідок їх окислення до CN^- . Подальше зменшення адсорбції іонів CNS^- на рисунку 5 (залежність 1) пов'язане з більш міцною адсорбцією їх продукту окислення (CN^-) [9].

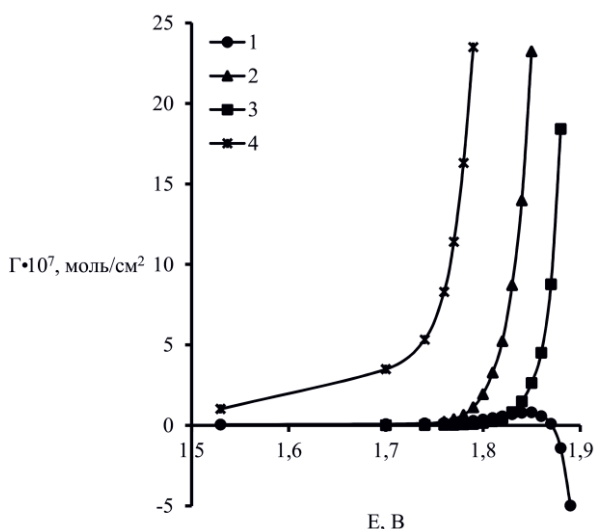


Рисунок 5 – Залежність величини адсорбції промоторів утворення пероксо-груп від потенціалу для Pt/PtO аноду в розчині 10^{-2} моль/дм³ CH_3COOH + 10^{-2} моль/дм³ H_2SO_4 + 10^{-3} моль/дм³: 1 – NH_4CNS ; 2 – KCl ; 3 – KBr ; 4 – KI

Вказані добавки (CNS^- , Cl^- , Br^- , I^-) міцно адсорбуються на поверхні електроду. Показано, що в кислих розчинах по своїй величині адсорбції (Γ , моль/см²) на поверхні платини аніони розташовуються в ряд $\text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{CNS}^-$ (рис. 5).

З літературних джерел відомо, що аніони CNS^- та Cl^- входять до складу окисної плівки на поверхні платини, так як адсорбційні властивості Pt/PtO після анодної поляризації електроду в присутності аніонів CNS^- та Cl^- можуть бути відновлені тільки катодною поляризацією [12].

Також відомо, що в присутності адсорбованих іонів Br^- та I^- кількість адсорбованого кисню зменшується. Аніони Br^- та I^- (або продукти їх окислення) при потенціалах $\approx 1,9$ В мало адсорбуються. Десорбція аніонів Br^- та I^- з поверхні платини в області високих анодних потенціалів відбувається в наслідок окислення їх до іодат та бромат іонів. Іони Br^- адсорбуються на поверхні платини міцніше ніж іони I^- [12].

Для розуміння та керування процесом електрохімічного синтезу ПООК, додатково з наведеними даними про адсорбцію компонент-розчину, на рисунку 6 наведено діаграму виходу за струмом пероксиду водню та ПООК для Pt/PtO аноду. Вихідний розчин (далі ВР): 3 моль/дм³ CH_3COOH + 0,5 моль/дм³ H_2SO_4 . Добавка промоторів утворення пероксо-груп (CNS^- , Cl^- , Br^- , I^-) до ВР складала 0,001 моль/дм³.

На основі наведеної діаграми (рис. 6) можна стверджувати, що для електрохімічного синтезу ПООК доцільно використовувати добавки Cl^- , Br^- та I^- , бо вони сприяють збільшенню виходу за струмом цільового продукту в порівнянні з ВР. Найефективніша з них Cl^- ($\text{BC}_{\text{ПООК}} = 2,1\%$).

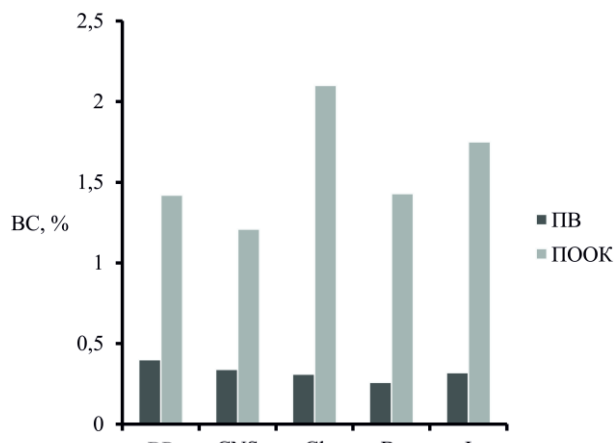


Рисунок 6 – Діаграма виходу за струмом пероксиду водню (ПВ) та ПООК для Pt/PtO

Добавка CNS^- не ефективна, бо її використання зменшує вихід за струмом ПООК. Це пояснюється специфічною адсорбцією іонів CNS^- на поверхні платинового електроду.

Висновки. Показано, що зсув потенціалу в електропозитивну область призводить до безперервного росту адсорбції оцтової кислоти разом з ростом заряду поверхні платини.

Показано, що процес електрохімічного утворення ПООК перебігає через стадію адсорбції оцтової кислоти на поверхні Pt/PtO електроду. Показано структуру адсорбції оцтової кислоти на границі розділу електрод-електроліт

Показано, що при зсуві електродного потенціалу в електропозитивну область адсорбція добавок іонів Cl^- , Br^- , I^- безперервно зростає з ростом заряду поверхні платини.

Показано, що залежність адсорбції іонів CNS^- від потенціалу має максимум при $\approx 1,85$ В. Подальше зменшення адсорбції іонів CNS^- пов'язане з більш міцною адсорбцією їх продукту окислення – CN^- .

Встановлено, що по впливу на поверхню електроду аніони розташовуються в ряд $\text{CNS}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

Для електрохімічного синтезу ПООК доцільно використовувати добавки Cl^- , Br^- та I^- , бо вони сприяють збільшенню виходу за струмом цільового продукту в порівнянні з ВР. Найефективніша з них Cl^- ($\text{BC}_{\text{ПООК}} = 2,1\%$). Добавка CNS^- не ефективна. Це пояснюється специфічною адсорбцією іонів CNS^- на поверхні платинового електроду.

Список літератури

1. 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Kolyagin G.Y., Vasilyeva I.S., Kornienko V.L. Образование надкислот из соответствующих органических кислот при электровосстановлении кислорода в газодиффузионном электроде. *Электрохимия*. 2010. Т. 46, № 8. С. 1018 – 1020.
- Saha M.S., Nishiki Y., Futura T., Ohsaka T. Electrolytic synthesis of peroxyacetic acid using in situ generated hydrogen peroxide on gas diffusion electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. – 2004, vol. 151, no 9, pp. D93 – D97.
- 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.
- Білоус Т.А., Тульська А.Г., Шахін І.Х., Самойленко С.О. Обґрунтування вибору промоторів утворення пероксо-груп для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2018. № 39 (1315). С. 14 – 18.
- Fukuda T., Aramata A. The study of the adsorption: desorption of acetate anions on a Pt(111) electrode and the effect of counter cations in acidic media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999, vol. 467, pp. 112 – 120.
- Gilman S. Study of acetate adsorption at the platinum electrode/acid electrolyte interface using “blocking effects”: Influences of acetate adsorption on ethanol fuel cell electrodes. *Electrochimica Acta*. 2012, vol. 65, pp. 141 – 148.
- Казаринов В.Е. Адсорбция анионов на платине при анодных потенциалах. *Электрохимия*. 1966, Т. 2, № 2. С. 1389 – 1394.
- decomposition of peracetic acid in the liquid phase. *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*. 2008, vol. 284, pp. 58 – 68.
- 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.
- 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.
- 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.
- Kolyagin G.Y., Vasilyeva I.S., Kornienko V.L. Образованье надкислот из соответствующих органических кислот при электровосстановлении кислорода в газодиффузионном электроде [The formation of peracids from the corresponding organic acids during the electroreduction of oxygen in the gas diffusion electrode]. *Electrochemistry*. 2010, vol. 46, no 8, pp. 1018 – 1020.
- Saha M.S., Nishiki Y., Futura T., Ohsaka T. Electrolytic synthesis of peroxyacetic acid using in situ generated hydrogen peroxide on gas diffusion electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. – 2004, vol. 151, no 9, pp. D93 – D97.
- 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.
- Bilous T.A., Tulska A.G., Chahine I.H., Samoylenko S.A. Обґрунтування вибору промоторів утворення пероксо-груп для електрохімічного синтезу пероксидної кислоти [Justification of promoters of peroxide-particles formation for electrochemical synthesis of peroxyacetic acid]. *Visnyk NTU “KhPI” [Bulletin of the National Technical University “KhPI”], Kharkov, NTU “KhPI” Publ.*, 2018, no 39 (1315), pp. 14 – 18.
- Fukuda T., Aramata A. The study of the adsorption: desorption of acetate anions on a Pt(111) electrode and the effect of counter cations in acidic media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999, vol. 467, pp. 112 – 120.
- Gilman S. Study of acetate adsorption at the platinum electrode/acid electrolyte interface using “blocking effects”: Influences of acetate adsorption on ethanol fuel cell electrodes. *Electrochimica Acta*. 2012, vol. 65, pp. 141 – 148.
- Казаринов В.Е. Адсорбция анионов на платине при анодных потенциалах [Anion adsorption on platinum at anode potentials]. *Electrochemistry*. 1966, vol. 2, no 2, pp. 1389 – 1394.

References (transliterated)

- 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

Надійшла (received) 18.03.19.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Білоус Тетяна Андріївна (Белоус Татьяна Андреевна, Bilous Tetiana Andriyivna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9934-967X>; e-mail: beloustany@ukr.net.

Тульський Геннадій Георгійович (Тульский Геннадий Георгиевич, Tulsy Gennadiy Georgiyovych) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри технічної електрохімії; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2662-8333>; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua.

Шахін Іссам Хуссейн (Шахин Иссам Хуссейн, Chahine Issam Hussein) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; м. Харків, Україна; e-mail: dr.issamchahine@hotmail.com.

Кротінова Карина Миколаївна (Кротинова Карина Николаевна, Krotinova Karina Nikolaevna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; м. Харків, Україна; e-mail: krotinova1997@ukr.net.

С. А. ВОДОЛАЖЧЕНКО, Л. В. ЛЯШОК, С. Г. ДЕРИБО, В. П. ГОМОЗОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОРИСТОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ТАНТАЛА

Самоорганизация наноразмерных структур при электрохимической обработке наиболее ярко проявляется в ходе формирования пористых анодных оксидов металлов (алюминия, титана, вольфрама, ниобия, тантала). Эти оксиды содержат массивы ориентированных перпендикулярно подложке пор. Отличительной особенностью этих пленок является высокая степень упорядоченности в расположении пор и возможность управляемого варьирования диаметра пор в широком диапазоне (от 10 до 150 нм). В работе исследованы особенности электрохимического формирования нанопористых оксидных покрытий на тантале в кислотных фторидных и органических электролитах. В качестве рабочего электрода использовали танталовую фольгу толщиной 0,1 мм, чистотой 99,99 %. Для формирования оксидов тантала использовали растворы 1 М H₂SO₄ с добавлением HF (0,1 М; 0,25 М; 0,5 М; 1 М) и органический электролит: EG + 5,5 М H₂O + 0,05 М H₃PO₄ + 0,8 М NH₄F, EG + 5,5 М H₂O + 0,05 М H₃PO₄ + 0,8 М NaF. Поляризационные исследования осуществляли на потенциостате Р – 45Х. В потенциодинамическом режиме. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Величины потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода. Морфологию полученных покрытий изучали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа JSM–7001F. Показано, что использование активатора фтор иона и электролитов различной природы позволяет на начальной стадии анодирования обеспечивать условия для формирования кристаллической анодной оксидной пленки с различной морфологией поверхности. Варьируя режимом анодирования на тантале можно синтезировать пористые пленки аморфного или кристаллического типов. Для получения кристаллического пористого оксида тантала с развитой поверхностью, целесообразно использовать органический апротонный электролит состава: EG + 5,5 М H₂O + 0,05 М H₃PO₄ + 0,8 М NH₄F.

Ключевые слова: электрохимическое растворение; анодное поведение; тантал; пористый оксид тантала; электролит; окислитель; синтез.

С. О. ВОДОЛАЖЧЕНКО, Л. В. ЛЯШОК, С. Г. ДЕРИБО, В. П. ГОМОЗОВ

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ПОРИСТОГО КРИСТАЛІЧНОГО ОКСИДУ ТАНТАЛУ

Самоорганізація нанорозмірних структур при електрохімічній обробці найбільш яскраво проявляється в ході формування поруватих анодних оксидів металів (алюмінію, титану, вольфраму, ніобію, танталу). Ці оксиди містять масиви орієнтованих перпендикулярно підкладці пор. Відмінною особливістю цих плівок є висока ступінь впорядкованості в розташуванні пор і можливість керованого варіювання діаметра пор в широкому діапазоні (від 10 до 150 нм). В роботі досліджені особливості електрохімічного формування нанопоруватих оксидних покриттів на танталі в кислотно-фторидних і органічних електролітах. В якості робочого електрода використовували танталову фольгу товщиною 0,1 мм, чистотою 99,99 %. Для формування оксидів танталу використовували розчини 1 М H₂SO₄ з додаванням HF (0,1 М; 0,25 М; 0,5 М; 1 М) і органічний електроліт: EG + 5,5 М H₂O + 0,05 М H₃PO₄ + 0,8 М NH₄F, EG + 5,5 М H₂O + 0,05 М H₃PO₄ + 0,8 М NaF. Поляризаційні дослідження здійснювали на потенціостаті Р – 45Х. в потенціодинамічному режимі. Електрод порівняння – насичений аргентумхлоридний. Величини потенціалів наведені щодо нормального водневого електроду. Морфологію отриманих покриттів вивчали за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії з використанням мікроскопу JSM-7001F. Показано, що використання активатора фтор іона і електролітів різної природи дозволяє на початковій стадії анодування забезпечувати умови для формування оксиду з різною морфологією поверхні. Варіюючи режимом анодування на танталі можна синтезувати поруваті плівки аморфного або кристалічного типів. Для отримання кристалічного поруватого оксиду танталу з розвинутою поверхнею, доцільно використовувати органічний апротонний електроліт складу: EG + 5,5 М H₂O + 0,05 М H₃PO₄ + 0,8 М NH₄F.

Ключові слова: електрохімічне розчинення; анодна поведінка; тантал, поруватий оксид танталу; електроліт; окиснювач; синтез.

S. A. VODOLAZCHENKO, L. V. LYASHOK, S. G. DERIBO, V. P. GOMOZOV

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF POROUS CRYSTALLINE TANTAL OXIDE

Self-organization of nanoscale structures during electrochemical processing is most pronounced during the formation of porous anodic metal oxides (aluminum, titanium, tungsten, niobium, tantalum). These oxides contain arrays oriented perpendicular to the pore substrate. A distinctive feature of these films is a high degree of orderliness in the arrangement of pores and the possibility of controlled variation of the pore diameter in a wide range (from 10 to 150 nm). In this work, the features of the electrochemical formation of nanoporous oxide coatings on tantalum in acid-fluoride and organic electrolytes are investigated. Tantalum foil with a thickness of 0.1 mm and a purity of 99.99 % was used as a working electrode. For the formation of tantalum oxides, 1 M H₂SO₄ solutions with the addition of HF (0.1 M; 0.25 M; 0.5 M; 1 M) and an organic electrolyte were used: EG + 5.5 M H₂O + 0.05 M H₃PO₄ + 0.8 M NH₄F, EG + 5.5 M H₂O + 0.05 M H₃PO₄ + 0.8 M NaF. Polarization studies were carried out on a P-45X potentiostat. In potentiodynamic mode. The reference electrode is saturated silver chloride. The magnitudes of the potentials are given relative to the normal hydrogen electrode. The morphology of the obtained coatings was studied using scanning electron microscopy using a JSM-7001F microscope. It is shown that the use of fluoride ion activator and electrolytes of different nature allows at the initial stage of anodizing to provide conditions for the formation of a crystalline anodic oxide film with different surface morphology. By varying the anodizing regime on tantalum, it is possible to synthesize porous films of amorphous or crystalline types. To obtain a crystalline porous oxide of tantalum with a developed surface, it is advisable to use an organic aprotic electrolyte composition: EG + 5.5 M H₂O + 0.05 M H₃PO₄ + 0.8 M NH₄F.

Keywords: electrochemical dissolution; anodic behavior; tantalum; porous tantalum oxide; electrolyte; oxidizer; synthesis.

Введение. Электрохимический метод формирования пористых анодных оксидных пленок (АОП) на вентилях металлах (Al, Ti, Nb, Ta и др.) привлекает внимание многих исследователей, т.к. позволяет создавать оксидные материалы с управляемой нано-

структурированной морфологией поверхности [1, 2].

Нанопористый оксид тантала обладает уникальными свойствами (поры нанометрового размера, высокая химическая и термическая стойкость, каталитическая активность и др.), что делает его

перспективным с практической точки зрения. Данный материал характеризуется возможностью эффективного применения для создания широкого спектра устройств, таких как газовые сенсоры [3], солнечные батареи [4], катализаторы [5], тонкопленочные литиевые аккумуляторы [6] и др. Следовательно, разработка технологии электрохимического формирования пористых АОП на тантале и исследование их свойств имеет существенную научно-техническую значимость.

Опубликованные исследования по синтезу и управлению морфологией пористого оксида тантала (ПОТ) немногочисленны, поскольку он является сравнительно новым материалом. Формированию ПОТ посвящены работы [7–9] из которых известно, что в зависимости от условий электролиза на тантале может быть сформирован аморфный или кристаллический оксид с различной морфологией поверхности. Однако в литературе практически отсутствует корреляция морфологии ПОТ с условиями его формирования. Потому настоящая работа посвящена изучению роли природы электролита, наличия активатора и режима анодирования в формировании нанопористого оксида тантала кристаллического типа.

Существующие методы решения проблемы.

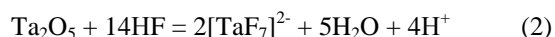
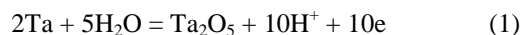
Среди известных способов формирования оксидных наноматериалов, одним из наиболее перспективных как с технологической, так и с экономической точек зрения, является метод анодного окисления вентильных металлов в слабо растворяющих оксид электролитах [4]. В работе [5] показано, что АОП сформированные на тантале во фторидсодержащих электролитах, имеют самоорганизованную нанопористую структуру. Несмотря на имеющуюся в литературе информацию по формированию пористых оксидных пленок на тантале [5, 7, 9] в большинстве работ недостаточно отражены сведения о зависимости характеристик анодного оксида тантала от условий его формирования. Актуальность решения указанной задачи определила направление исследований, проведенных в данной работе.

Анализ основных достижений и литературы

Анализ литературы [4, 6, 7] свидетельствует, что ПОТ образуется во фторидсодержащих электролитах, слабо растворяющих оксидную пленку. Анионный состав электролита существенно влияет на динамику процессов в энергетически неоднородном пассивирующем слое. По сорбционной способности фторид-ион проявляет активирующее действие. Депассивация образца начинается на участках с наибольшей активностью, а затем в этот процесс вовлекаются и менее активные участки. Взаимодействие фторида с поверхностью АОП приводит к образованию водорастворимого комплекса $[\text{TaF}_7]^{2-}$ [10], что вызывает локальное растворение оксида, способствующее зарождению пор и формированию пористой структуры АОП.

На аноде одновременно протекает несколько реакций: поверхность анода покрывается оксидной пленкой, обладающей униполярной проводимостью (1), ионы фтора растворяют поверхностный оксид и

реагируют с металлом (2), происходит растворение металла (3) [3]:



Вследствие взаимодействия тантала с водой образуется новый слой Ta_2O_5 . Образовавшаяся пленка взаимодействует с электролитом и частично растворяется. При этом считается, что на металле сначала образуется безпористый барьерный слой оксида. Который под действием электролита и сильного поля трансформируется в кристаллический оксид. С течением времени микроконусы срастаются в процессе окисления металла в сплошной слой кристаллического оксида. Анодный оксид представляет собой плотно упакованные ячейки, которые направлены перпендикулярно к поверхности металла и параллельно друг к другу. Полусферическая форма дна растущей ячейки при этом сохраняется [12]. Несмотря на то, что скорость химического растворения оксида, примерно на два порядка ниже скорости электрохимического растворения, а продолжительность анодирования большая, за счет химического растворения до конца процесса стенки пор могут потерять механическую прочность и осыпаться. Следовательно, чем ниже агрессивность электролита, тем выше предельная толщина пористого слоя [9].

Цель работы. Целью данной работы является определение влияния природы электролита при анодном окислении тантала на морфологию кристаллических пористых оксидных покрытий.

Методы исследования. Изучение анодного поведения тантала проводили в растворах 1 М H_2SO_4 с добавлением HF (0,1 М; 0,25 М; 0,5 М; 1 М) и органическом электролите $\text{EG} + 5.5 \text{ M H}_2\text{O} + 0.05 \text{ M H}_3\text{PO}_4 + 0.8 \text{ M NH}_4\text{F}$, $\text{EG} + 5.5 \text{ M H}_2\text{O} + 0.05 \text{ M H}_3\text{PO}_4 + 0.8 \text{ M NaF}$. Все электролиты были приготовлены из реактивов марки «х.ч.» и «ч.д.а.» на дистиллированной воде. Поляризационные исследования осуществляли на потенциостате Р–45Х. В качестве рабочего электрода использовали танталовую фольгу толщиной 0,1 мм, чистотой 99,99 %. Образцы химически полировали в течение 5–10 с при комнатной температуре (20–25°C) в растворе следующего состава: $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{HF} = 5 : 2 : 2$. Материалом противоелектрода служил свинец.

Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Величины потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода.

Морфологию полученных покрытий изучали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JSM–7001F.

Результаты исследования. В качестве исходной рассматривали реальную структуру поверхности тантала как дефектную, содержащую естественную пленку оксида, наследующую дефекты после подго-

товительных операций. В этой связи предположили, что вдоль поверхности тантала при наложении потенциала распределение электрического поля неоднородное, а скорости процессов электрохимического роста и растворения оксида на различных участках поверхности неодинаковы и зависят от степени ее дефектности и состава жидкостной обкладки двойного электрического слоя. В дефектных участках процесс растворения должен протекать ускоренно с образованием зародышей пор при небольшой напряженности поля и зародышей кристаллической фазы при действии сильного поля.

Для выявления факторов, влияющих на зарождение кристаллической фазы при формировании Ta_2O_5 , рассмотрим полученные анодные поляризационные зависимости (рис. 1). Величина стационарного потенциала танталового электрода в электролите с фторид-ионами имеет более отрицательное значение с увеличением концентрации фторида. Следовательно, в присутствии фторида активация поверхности происходит также и без наложения электрического тока.

На кривых наблюдается один максимум тока, что свидетельствует о необратимости протекания процесса формирования оксида тантала. Значение пика тока увеличивается с ростом концентрации фторид-ионов в электролите. Резкий подъем анодного тока и переход системы в пассивное состояние связаны с формированием монослоя оксида высшей степени окисления на границе с электролитом.

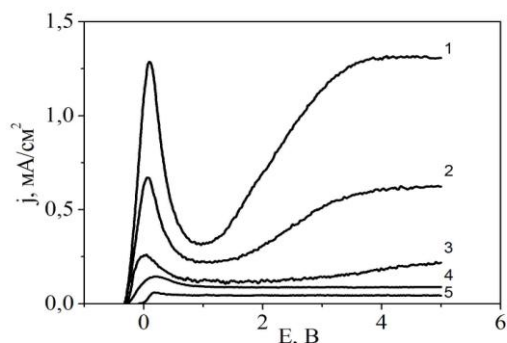


Рисунок 1 – Потенциодинамические анодные зависимости тантала, которые получены в растворах (моль·дм⁻³):
1) 1 H₂SO₄ + 1 HF; 2) 1 H₂SO₄ + 0,5 HF;
3) 1 H₂SO₄ + 0,25 HF; 4) 1 H₂SO₄ + 0,1 HF; 5) 1 H₂SO₄

Приведенные кривые показывают увеличение тока в диапазоне потенциалов от - 0,08 до + 0,45 В, что соответствует образованию барьерной пленки на тантале. В электролитах 1 и 2 следующий рост тока, соответствующий росту пористого оксида, намного выше, чем в растворах 3 и 4. Такое поведение системы можно объяснить тем, что скорость растворения центров активной поверхности в этих электролитах преобладает над скоростью образования АОП.

Как отмечалось ранее, варьируя состав раствора и режим анодирования, во время электрохимического образования АОП на тантале можно получить кристаллическую структуру оксида. При использовании электролита на основе органических соединений

формирование кристаллического оксида отличается от описанного выше (рис. 2). На кривых отсутствует спад тока, соответствующий пассивации поверхности, так как барьерный слой превращается в кристаллический оксид. Образование нанопористого кристаллического оксида тантала происходит в вольтстатическом режиме. Приведенные поляризационные зависимости (рис. 2) показывают влияние состава электролита на основе органических соединений на процесс образования кристаллического оксида тантала.

Время от начала анодирования до увеличения тока, протекающего через систему Ta – Ta₂O₅ – электролит, соответствует разрушению АОП барьерного типа и развитию кристаллов (рис. 3).

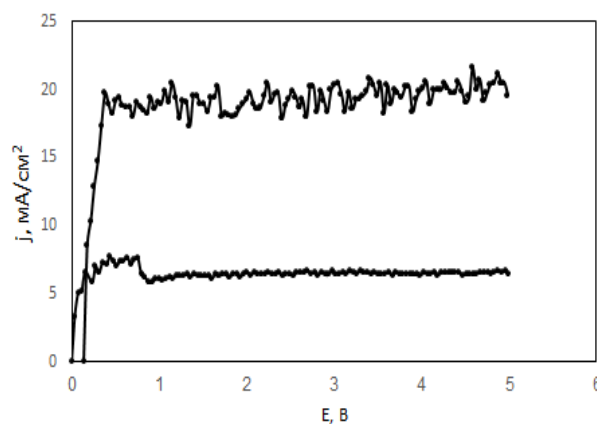


Рис. 2 – Потенциодинамические зависимости тантала, которые получены в растворах (моль·дм⁻³):
(верхняя кривая) EG + 5.5 H₂O + 0.05 H₃PO₄ + 0.8 NH₄F;
(нижняя кривая) EG + 5.5 H₂O + 0.05 H₃PO₄ + 0.8 NaF

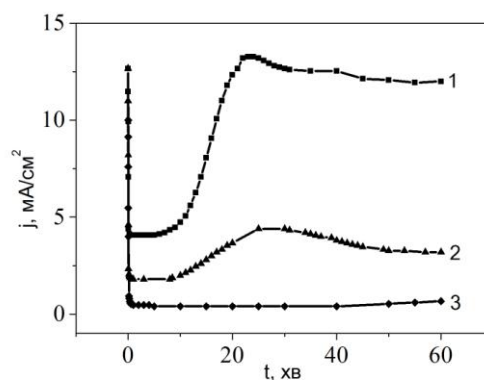


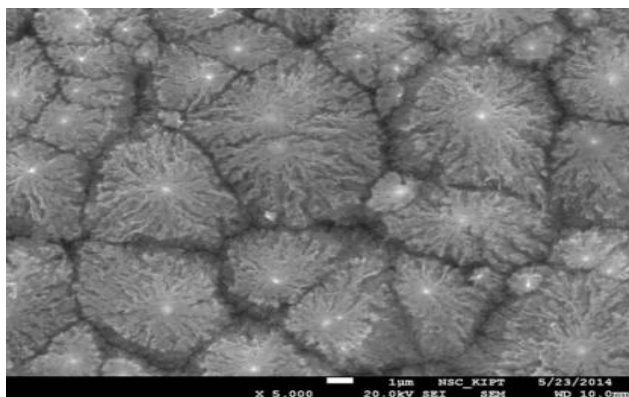
Рис. 3 – Хроноамперограммы танталовых электродов, синтезированных в различных условиях: при 80 В, в растворах (моль·дм⁻³): 1 – 1 H₂SO₄ + 2 HF; 2 – 1 H₂SO₄ + 1 HF; 3 – 1 H₂SO₄ + 0,5 HF

Такой период роста кристаллов называется инкубационным. По мере увеличения напряжения анодирования инкубационный период уменьшается, что указывает на высокую скорость развития кристаллической фазы.

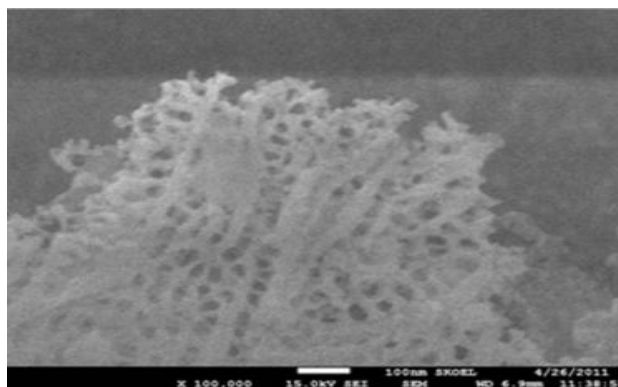
Процесс формирования оксидного покрытия кристаллической структуры при анодном окислении

тантала описывается следующим образом: первая стадия представлена образованием АОП, барьерного типа. Под действием сильного электрического поля зародыши кристаллической фазы разрушают аморфный барьерный слой, и постепенно вся поверхность образца покрывается оксидом кристаллической структуры.

СЭМ – анализ показал, что морфология таких покрытий представляет собой набор неправильных конических многогранников, состоящих из игольчатых кристаллов (рис. 4, а). Такие кристаллы радиально расходятся от центра многогранника и образуют развитую поверхность оксидного слоя. Неправильная форма является результатом различной скорости роста секторов. Морфология оксида тантала, полученного в органическом электролите $EG + 5.5 H_2O + 0.05 H_3PO_4 + 0.8 NH_4F$, имеет иную кристаллическую структуру, что соответствует отличиям на поляризационных кривых (рис. 4, б).



а



б

Рис. 4 – СЭМ поверхности оксидного покрытия, полученного на тантале при $U = 80$ В, $T = 2$ ч, которые получены в растворах (моль · дм⁻³): а – $H_2SO_4 + 0,5 HF$; б – $EG + 5.5 H_2O + 0.05 H_3PO_4 + 0.8 NH_4F$

Выводы. Таким образом, проведенные исследования показали влияние природы электролита на формирование пористого кристаллического оксида тантала. Использование активатора фтор ионов и электролитов различной природы позволяет на начальной стадии анодирования обеспечивать условия для формирования оксида с различной морфологией поверхности. Варьируя режимом анодирования можно син-

тезировать пористые АОП на тантале аморфного или кристаллического типов. Для получения кристаллического пористого оксида тантала с развитой поверхностью, целесообразно использовать органический апротонный электролит состава – $EG + 5.5 H_2O + 0.05 H_3PO_4 + 0.8 NH_4F$.

Список литературы

1. Lee, S (2004). Texture, structure and phase transformation in sputter beta tantalum coating. *Surface and Coatings Technology*. pp. 177-178.
2. Holleman, A. F., Wiberg, E., Wiberg, N. (2007). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102nd ed.
3. Одынец Л. Л., Орлов В. М. Анодные оксидные пленки. / Л.Л. Одынец, В.М. Орлов – Ленинград: Наука, 1990. – 200 с.4.
4. Nageh K. Allam Self-Assembled Fabrication of Vertically Oriented Ta₂O₅ Nanotube Arrays, and Membranes Thereof, by One-Step Tantalum Anodization/ Xinjian J. Feng, and Craig A. Grimes // *Electrochemical and Solid-State letters*. – 2007. – V. 10, № 4. – pp. 31 – 33.
5. Электрохимический синтез нанопористого оксида ниобия и тантала / Л. В. Ляшок, С. А. Водолажченко [и др.] // *Современные электрохимические технологии и оборудование*, 24-25 ноября 2016 г. - Минск : БГТУ, 2016. - С. 289-292.
6. Байрачный Б. И., Андрищенко Ф.К. Электрохимия вентильных металлов / Б.И. Байрачный, Ф.К. Андрищенко. – Х: «Вища школа». Издательство при Харьковском университете, 1985. – 144 с.
7. Skaja, K. et al. Avalanche-discharge-induced electrical forming in tantalum oxide-based metal-insulator-metal structures. *Advanced Functional Materials* 25, 7154–7162 (2015).
8. Кундозерева Т. В. Униполярное резистивное переключение в структурах на основе оксидов ниобия, тантала и циркония: автореф. дис. на соискание учен. степени канд. физико-матем. наук: спец. 01.04.04 «Физическая электроника» / Т.В. Кундозерева. – Петрозаводск, 2013. – 25 с.
9. Foell H., Leisner M., Cojocary A., Carstensen J. Macroporous semiconductors / H. Foell, M. Leisner, A. Cojocary, J. Carstensen // *Materials*. – 2010. – V. 3, № 5. – pp. 3006 – 3076.
10. Schmuki P. Self-Organized oxide nanotube layers on titanium and other transition metals / P. Schmuki // *Nanostructure Science and Technology*. – 2009. – V. 7. – pp. 435 – 466.
11. Буянова В.С. Импедансная спектроскопия электрохимических материалов / Е. С. Буянова, Ю. В. Емельянова. – Екатеринбург: «Уральский государственный университет им. А. М. Горького», 2008. – 70 с.
12. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications*. Ed. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. N. Y., Wiley. 2005.

Reference (transliterated)

1. Lee, S (2004). Texture, structure and phase transformation in sputter beta tantalum coating. *Surface and Coatings Technology*. pp. 177-178.
2. Holleman, A. F., Wiberg, E., Wiberg, N. (2007). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102nd ed.
3. Odyinets L. L., Orlov V. M. Anodnyie oksidnyie plenki. / L.L. Odyinets, V.M. Orlov – Leningrad: Nauka, 1990. – 200 s.4.
4. Nageh K. Allam Self-Assembled Fabrication of Vertically Oriented Ta₂O₅ Nanotube Arrays, and Membranes Thereof, by One-Step Tantalum Anodization/ Xinjian J. Feng,§ and Craig A. Grimes*, // *Electrochemical and Solid-State letters*. – 2007. – V. 10, № 4. – pp. 31 – 33.
5. *Elektrohimijskiy sintez nanoporistogo oksida niobiya i tantala* / L. V. Lyashok, S. A. Vodolazhchenko [i dr.] // *Sovremennyye elektrohimijskiye tehnologii i oborudovanie*, 24-25 noyabrya 2016 g. - Minsk : BGTU, 2016. - S. 289-292.
6. Bayrachnyiy B. I., Andryuschenko F.K. *Elektrohimiya ventilynih metallov* / B.I. Bayrachnyiy, F.K. Andryuschenko. – H: «Vischa shkola». Izdatelstvo pri Harkovskom universitete, 1985. – 144 s.
7. Skaja, K. et al. Avalanche-discharge-induced electrical forming in tantalum oxide-based metal-insulator-metal structures. *Advanced Functional Materials* 25, 7154–7162 (2015).
8. Kundozereva T. V. Unipolyarnoe rezistivnoe pereklyuchenie v strukturah na osnove oksidov niobiya, tantala i tsirkoniya: avtoref.

- dis. na soiskanie uchen. stepeni kand. fiziko-matem. nauk: spets. 01.04.04 «Fizicheskaya elektronika» / T.V. Kundozereva. – Petrozavodsk, 2013. – 25 s.
9. Foell H., Leisner M., Cojocary A., Carstensen J. Macroporous semiconductors / H. Foell, M. Leisner, A. Cojocary, J. Carstensen // Materials. – 2010. – V. 3, № 5. – pp. 3006 – 3076.
10. Schmuki P. Self-Organized oxide nanotube layers on titanium and other transition metals / P. Schmuki // Nanostructure Science and Technology. – 2009. – V. 7. – pp. 435 – 466.
11. Buyanova V.S. Impedansnaya spektroskopiya elektrohimicheskikh materialov / E. S. Buyanova, Yu. V. Emelyanova. – Ekaterinburg: “Uralskiy gosudarstvennyiy universitet im. A. M. Gorkogo”, 2008. – 70 s.
12. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. Ed. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. N.Y., Wiley. 2005.

Надійшла (received) 19.03.19.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Водолажченко Сергій Олександрович (Водолажченко Сергей Александрович, Vodolazhchenko Serghii Alexandrovich) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5923-0228>; e-mail: sergiko113@gmail.com.

Ляшок Лариса Василівна (Ляшок Лариса Васильевна, Lyashok Lirisa Vasil'evna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри Технічна електрохімія; м. Харків, Україна; ORCID ID <https://orcid.org/0000-0001-7943-647X>; e-mail: ljaschok-lv@rambler.ru.

Дерибо Светлана Германовна (Дерибо Світлана Германівна, Deribo Svitlana Germanivna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри Технічна електрохімія; м. Харків, Україна ORCID ID <https://orcid.org/0000-0002-1790-9857>; e-mail: sgd2408@gmail.com.

Гомозов Валерій Павлович (Гомозов Валерий Павлович, Gomozov Valerij Pavlovich) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри Технічна електрохімія; м. Харків, Україна; ORCID ID <https://orcid.org/0000-0003-2014-0919>; e-mail: vp.gomozov@gmail.com.

Г. С. ПОПЕНКО, Т. Б. БЕЛИКОВА, В. М. ШУМЕЙКО

ДАТЧИК pH З ЧАСТОТНИМ ВИХОДОМ ДЛЯ ЕКОЛОГІЧНОГО КОНТРОЛЮ ВОДИ

Проблеми екологічної безпеки водних ресурсів потребують постійного контролю якості води у водоймах. Висновок про придатність води певної водойми та вибір способу водопідготовки вимагає швидкої оцінки якості води, зокрема застосування обладнання для експрес-аналізу параметрів води. Характеристика системи для експрес-аналізу параметрів води й точність її роботи визначається якістю первинних перетворювачів. Нагальною є проблема зменшення похибки при використанні рН електродів в системах моніторингу й екологічних досліджень вод промислових стоків, річок, озер та інших водойм. Стаття присвячена розробці й дослідженню датчика рН, який дозволяє передавати результати вимірів на відстань до 50 м. Головною перевагою датчика є висока точність і цифровий відлік інформації. Наведені схема й характеристики розробленого датчика. Первинним перетворювачем датчика є вдосконалений скляний електрод із пристроєм контролю працездатності й вбудованим термокомпенсатором, що дозволяють виключити вплив температури води на його вихідний сигнал у вигляді ЕДС, пропорційний вимірюваному значенню рН. Розглянуто метод визначення похибки скляного електрода. Сигнал зі скляного електрода через підсилювач і перетворювач напруга-частота може бути переданий на цифровий відліковий пристрій або на вхід інформаційно-вимірювальної системи. Особливістю підсилювача датчика є високий (до 1013 Ом) вхідний опір для узгодження з вихідним опором скляного електрода й схема термокомпенсації для зменшення впливу температури навколишнього середовища на вихідний сигнал датчика. У статті наведені структурна схема розробленого скляного електрода, принципова схема термокомпенсатора підсилювача й локальна схема випробування й калібрування розробленого датчика. Наведено опис методики визначення основної похибки датчика, яка не перевищує 1,37 % і класу його точності 1,5.

Ключові слова: показник рН; вимірювачі рН; датчик; АЦП; електрод рН; рН-метр; розчин.

Г. С. ПОПЕНКО, Т. Б. БЕЛИКОВА, В. Н. ШУМЕЙКО

ДАТЧИК pH С ЧАСТОТНЫМ ВЫХОДОМ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ВОДЫ

Проблемы экологической безопасности водных ресурсов нуждаются в постоянном контроле качества воды в водоемах. Вывод о пригодности воды определенного водоема и выбор способа водоподготовки требует быстрой оценки качества воды, в частности применения оборудования для экспресс-анализа параметров воды. Характеристика системы для экспресс-анализа параметров воды и точность ее работы определяется качеством первичных преобразователей. Насущной является проблема уменьшения погрешности при использовании рН электродов в системах мониторинга и экологических исследований вод промышленных стоков, рек, озер и других водоемов. Статья посвящена разработке и исследованию датчика рН, который позволяет передавать результаты измерений на расстояние до 50 м. Главным преимуществом датчика является высокая точность и цифровой отчет информации. Приведены схема и характеристики разработанного датчика. Первичным преобразователем датчика является усовершенствованный стеклянный электрод с устройством контроля трудоспособности и встроенным термокомпенсатором, что позволяют исключить влияние температуры воды на его выходной сигнал в виде ЕДС, пропорциональный измеренному значению рН. Рассмотрен метод определения погрешности стеклянного электрода. Сигнал со стеклянного электрода через усилитель и преобразователь напряжение-частота может быть передан на цифровое отсчетное устройство или на вход информационно-измерительной системы. Особенностью усилителя датчика является высокое (до 1013 Ом) входное сопротивление для согласования с выходным сопротивлением стеклянного электрода и схема термокомпенсации для уменьшения влияния температуры окружающей среды на выходной сигнал датчика. В статье приведены структурная схема разработанного стеклянного электрода, принципиальная схема термокомпенсатора усилителя и локальная схема испытаний и калибрования разработанного датчика. Дано описание методики определения основной погрешности датчика, которая не превышает 1,37 % и класса его точности 1,5.

Ключевые слова: показатель рН; измерители рН; датчик; АЦП; электрод рН; рН-метр; раствор.

G. POPENKO, T. BELIKOVA, V. SHUMEIKO

pH SENSOR WITH FREQUENCY OUTPUT FOR ECOLOGICAL CONTROL OF WATER

The problems of ecological safety of the water resources require permanent supervision of the water quality in water ponds. Conclusion on suitability of a particular pond water and selection of the water conditioning technique require a rapid estimate of the water quality, specifically, usage of the equipment for rapid analysis of the water parameters. Characteristics of the system for the rapid analysis of the water parameters and accuracy of its operation are determined by quality of the primary converters. The problem of decreasing errors while using the pH electrodes in the monitoring systems and ecological researches of waters from the industrial water wastes, rivers, lakes and other water ponds is vital. The Article is devoted to development and research of the pH sensor, which allows to transmit results of the measurement on distance under 50 m. The main advantage of the sensor is a pinpoint accuracy and digital counting out to the information. The structural diagrams and features of the pH sensor are given. The sensor primary converter is a modernized glass electrode equipped with operability control device and built-in thermal compensator which allows to exclude influence of the water temperature on its output signal as the EMF being proportional to the pH value. The method of determining the glass electrode accuracy is considered. The signal from the glass electrode via the amplifier and the analog-to-frequency converter may be transmitted to the digital counting device or to the information and measuring system input. The peculiarity of the sensor amplifier is a high (up to 1013 Ohm) input resistance to match it with the glass electrode output resistance and the thermal compensation circuitry used to decrease influence of the ambient temperature on the sensor output signal. The article presents the structural diagram of the designed glass electrode, the schematic circuit diagram of the amplifier thermal compensator and local diagram of testing and calibration of the designed sensor. Technology of determining the basic error of the sensor which doesn't exceed 1,37 % and its accuracy rating of 1,5 is given.

Key words: pH value; pH meters; sensor; the ADC; pH electrode; pH-meter; solution.

© Г. С. Попенко, Т. Б. Белікова, В. М. Шумейко, 2019

Вступ Останні роки в світі особливо загострилася проблема забезпечення населення питною водою [1 – 4]. Таке явище характерне майже для всіх країн, але нагального вирішення ця проблема потребує в країнах, які мають недостатньо власних водних ресурсів або в країнах зі значним, а навіть, катастрофічним, забрудненням водних ресурсів. Прикладом першої ситуації можна вважати більшість країн Африки. Особливо загострена зараз ця проблема в Криму. Друга ситуація характерна для більшості країн світу, навіть розвинених. Зокрема, значне і дуже значне забруднення водних джерел спостерігається в Україні.

Проблеми екологічної безпеки водних ресурсів потребують постійного контролю якості води у водоймах. Для забезпечення населення якісною питною водою необхідні значні кошти на водопідготовку і контроль якості. Висновок про придатність води певної водойми та вибір способу водопідготовки вимагає швидкої оцінки якості води, зокрема застосування обладнання для експрес-аналізу параметрів води.

Однією з найважливіших характеристик води є її рН. За теперішніх часів для автоматичного контролю й вимірювання екологічних параметрів води у річках і водоймах широко використовуються інформаційно-вимірвальні системи (ІВС).

Для покращення автоматичного контролю деяких параметрів води велике значення має збільшення швидкості обробки отриманої інформації й точності її перетворення. Більшість первинних вимірвальних перетворювачів різних параметрів води мають вихідний сигнал у вигляді ЕДС або постійної напруги. Цей сигнал для використання у інформаційно-вимірвальних системах (ІВС) треба перетворити в частоту. До таких систем відносять вимірюючі перетворювачі рН.

Зв'язок між об'єктом, що контролюється, та системою здійснюється аналого-цифровими перетворювачами (АЦП), в цьому випадку характеристика самої системи й точність її роботи визначається якістю первинних перетворювачів і АЦП. Збільшення обсягу інформації потребує збільшення швидкості її обробки й збільшення точності перетворення, що в свою чергу привело до створення високоточних і швидкодіючих АЦП.

Мета та задачі дослідження підвищити точність вимірювання рН.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі: створити датчик рН з частотним виходом (рис. 1) для зменшення похибки при використанні рН електродів в системах моніторингу й екологічних досліджень вод промислових стоків, річок, озер та інших водойм.

Дослідження існуючих рішень проблеми

Збільшення швидкості обробки вимірвальної інформації стало можливим завдяки розробки якісно нових напівпровідникових приборів (польових транзисторів, діодів з накопиченням зарядів тощо). До аналогових величин, що найчастіше використовуються, відносять електричну напругу, тому перетворювачі напруги в частоту (ПНЧ) використовуються досить широко.

Більшість вимірюючих перетворювачів (електродів рН) мають вихідний сигнал у вигляді ЕДС

[5–11].

В приладах для екологічних досліджень часто використовують аналого-цифрові перетворювачі з частотним вихідним сигналом.

Частотні сигнали широко використовуються завдяки їх високій стійкості до перешкод і простоті перетворення в цифрову (дискретну) форму [1].

Методи дослідження. В роботі в якості джерела сигналу використовується високоточний скляний електрод рН-метра [12]. Структурні схеми й характеристики датчика рН наведені в [13]. Схеми перетворювачів напруги в частоту (ПНЧ) наведені в [14].



Рисунок 1 – Датчик рН з частотним виходом

ЕДС скляного електрода з вбудованим термопіриком, який використовується, для будь-якої температури можна розрахувати за рівнянням:

$$E = -203 - (54,1 + 0,198 \cdot t_p) (pH_x - 4,13). \quad (1)$$

В графічному вигляді рівняння (1) представлено на рис. 2, характеристика ПНЧ на рис. 3.

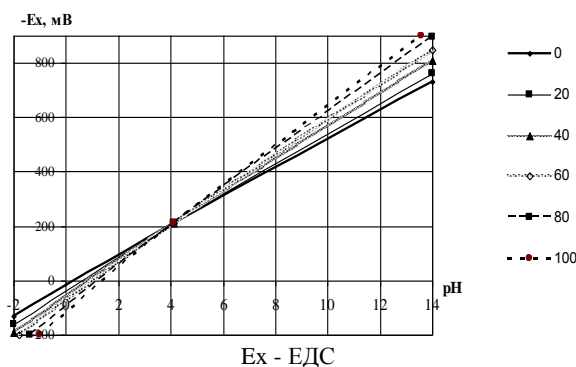


Рисунок 2 – Характеристики скляного електрода

Точка І з координатами $E = -203$ мВ і $pH = 4,13$ називається ізопотенційною. Щоб побудувати залежності E_x від температури розчину, аналогічні рис. 2 для електрода, достатньо знати тільки координати її ізопотенційної точки. Ці значення наведені в технічних характеристиках електродних систем.

Температура оточуючого середовища значною мірою впливає на показання скляного електрода. Зміни величин температури й похибки пов'язані прямо пропорційно, але оскільки температурний компенсатор корегує вплив температури, то основною складовою похибки цього блока є похибка самого первинного перетворювача – скляного електрода.

Похибка електрода з температурним компенсатором не перевищує 1,368 %. Після округлення отриманої величини похибки приймемо, що значення похибки дорівнює $\delta = 1,37$ %. Використано точковий терморезистор типу СТЗ 32, який має характеристики: $R = 1,5$ кОм; $TKC = 3$ %/K; $d = 0,55$ мм.

Підсилювач, що використовується для рН-метра з температурним компенсатором, має наступні характеристики:

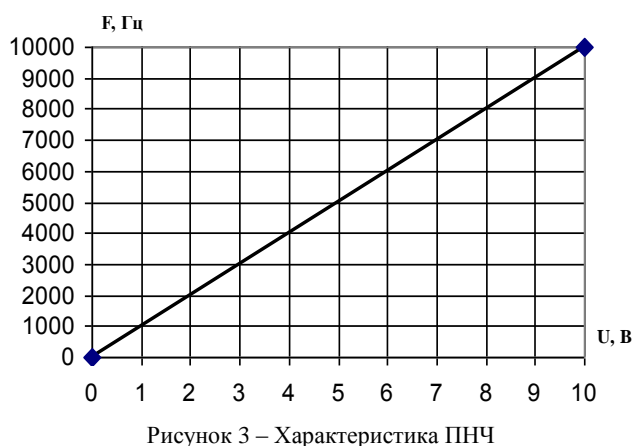
- вхідний сигнал: 0–14 рН;
- вихідна напруга: 0–10 В.

Для калібровки електрод поміщали в середовище з рН = 7. Встановлювали показник «температура» у відповідності до температури середовища, що досліджується, потім потенціометром «калібровка» встановлювали на виході приладу показник 7 В [14].

Перетворювач напруги в частоту (ПНЧ) має наступні характеристики ПНЧ (особливо точний перетворювач напруга – частота):

- точність перетворення 0,02 % ($\delta = 0,02$ %);
- нелінійність 0,003 % при зміні температури оточуючого середовища в межах ± 20 °С;
- вхідна напруга: 0 – 10 В;
- повна шкала – 10 кГц [14].

В графічному вигляді характеристика перетворення ПНЧ представлена на рис. 3.



Сумарна похибка всього приладу дорівнює:

$$\delta_{\Sigma} = \sqrt{1,37^2 + 0,02^2} \approx 1,37015 \approx 1,37\% \quad (2)$$

Тобто можна зробити висновок, що похибка всього датчика рН залежить від похибки, яку вносить електрод зі схемою температурної компенсації.

Одним з головних недоліків скляних електродів є складність здійснення контролю їх справності й стану ізоляції кабелю, особливо в польових умовах роботи. Через те, що скляним електродам властива крихкість, на поверхні чутливого елемента часто з'являються мікротріщини, що робить чутливий елемент непридатним для використання й підвищує ймовірність прийняття невірних результатів за достовірні.

У той же час оцінити придатність елемента візуально, або яким-небудь іншим способом, що не вимагають спеціального апаратного дослідження в лабораторії, неможливо.

В роботі розглянуто удосконалений скляний рН-електрод (див. рис. 4), головною перевагою якого є можливість контролю справності й стану ізоляції його кабелю й справності самого електрода. Електрод, складається зі скляної трубки 1 з кулькою 2 зі спеціального електродного літєвого скла.

У скляну трубку 1 поміщений контактний напівелемент 3 і напівелемент 4 порівняння. В ізоляційному наконечнику 5 установлений опірник 6 величиною 500 (1000) МОм, включений послідовно з

напівелементом 3. У робочому стані цей опір закорочено контактами нормально замкненої кнопки 7.

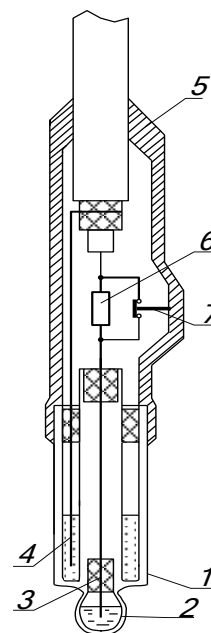


Рисунок 4 – Скляний електрод:

- 1 – скляна трубка; 2 – шарик зі спеціального електродного скла; 3 – контактний напівелемент; 4 – полу елемент порівняння; 5 – ізоляційний наконечник; 6 – опірник 500-1000 МОм; 7 – нормально замкнена кнопка

Обладнання працює в такий спосіб. При зануренні електрода в контрольований розчин, на його затискачах виникає електрична напруга, що викликає відхилення показань відлікового обладнання до деякого значення, що встановилося. Контроль стану рН-електрода й сполучного кабелю проводиться при натисканні кнопки 7.

Оскільки внутрішній опір скляного електрода, опір ізоляції сполучного кабелю й вхідний опір підсилювача становлять відповідно (108 – 109), (1012 – 1015) і (1012 – 1013) Ом, включення кнопкою 7 послідовно з електродом опірника 6 значенням (500–1000) МОм не приводить до помітного відхилення показань відлікового обладнання від значення, що встановилося. Якщо при цьому спостерігається помітне відхилення, то існують витоки в кабелі або опір електрода знизився. Із цього можна зробити висновок про те, що такий електрод непридатний до експлуатації через тріщини і його слід замінити.

Для автоматичної компенсації температурної погрішності використовується термометр опору, конструктивно встановлюваний у кульку скляного електрода (рис. 5), який включається в схему так, що при зміні температури зміну спадання напруги в ланцюгу, що включає термометр опору, компенсує зміна е. д. с. електродної системи.

Так, наприклад, при збільшенні температури вимірювана е. д. с. збільшується, одночасно збільшується опір термометра, внаслідок чого падіння вихідної напруги також збільшується при тому ж значенні струму. Результирующая ЕДС, що надходить на вхід під-

силувача, не зміниться, а отже, і вихідний струм також не зміниться й буде пропорційний значенню рН незалежно від температури контрольованого середовища.

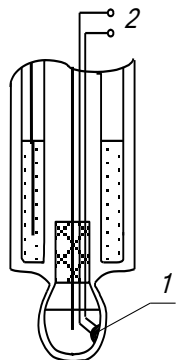


Рисунок 5 – Конструктивне розміщення термоопірника: 1 – точковий терморезистор; 2 – виводи терморезистора.

Електричний опір скла залежить від хімічного складу присутніх іонів і тих, що брали участь у переносі струму, а також від температури, що впливає на їхню рухливість.

На опір скляних електродів впливає також вміст води в склі. У результаті вимочування електродів опір їх знижується. Під опором скляних електродів прийнято вважати електричний опір їх постійному струму.

Виходячи з вищенаведеного, можна зробити висновки про те, що введене вдосконалення конструкції електрода дає можливість легко й швидко зробити його перевірку в процесі роботи, що дозволяє вчасно виявити несправність і запобігти проведенню недостовірних вимірів, особливо в польових умовах.

Електричний опір R_{c_3} скляного електрода сильно залежить від температури T . Він експоненціально зменшується з ростом температури й зручніше за все виражається рівнянням Раша й Хинрихсена:

$$\ln R_{c_3} = A + \frac{B}{T}, \quad (3)$$

де A – постійна величина, що залежить від розмірів мембрани й складу скла; B – постійна величина, що залежить тільки від складу скла й при графічному вираженні рівняння (3), представляє собою тангенс кута нахилу прямої.

Для виключення впливу температури на показання електрода необхідно включити в схему температурний компенсатор (див. рис. 6).

Схема, представлена на рис. 6 дозволяє використовувати прилад при роботі з різними електродними системами й компенсувати зміну характеристик електродних систем при зміні температури розчину.

Розглянемо роботу компенсатора. ЕДС електродної системи подається на вимірювальну схему, де порівнюється зі спаданням напруги на опорах $R26$ і $R30$, $R29$ і $R31$, що виникають при протіканні через них струму кінцевого каскаду підсилювача. Крім цього, послідовно з вимірюваною ЕДС включається постійна стабілізована напруга, яка встановлюється змінним опором $R33$, рівним ЕДС ізопотенційної точки системи. Результуюча ЕДС надходить на вхід підсилювача. Зсув шкали, тобто установка початку шкали,

проводиться змінним опором $R34$, а діапазон виміру (розмах шкали) – змінним опором $R31$.

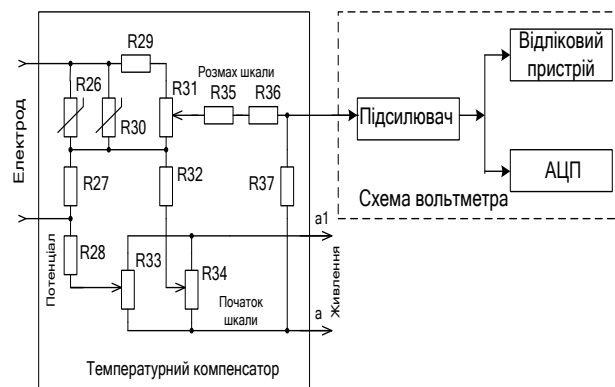


Рисунок 6 – Підключення температурного компенсатора

Схема розрахована так, що зміні рН у межах діапазону виміру відповідає зміна вихідного струму від 0 до 5 мА. У ланцюг вихідного струму опору $R35$ і $R36$ опір $R35$ рівно 10 Ом і служить для одержання на його затискачах стандартного вихідного сигналу від 0 до 50 мВ. Опір $R36$ включений між затискачами струмового виходу й при використанні струмових приладів знімається.

Для автоматичної температурної компенсації використовується термометр опору $R26$, конструктивно встановлюваний у кульку скляного електрода (див. рис. 5), що й включається в схему так, що при зміні температури зміну спадання напруги в ланцюгу, що включає термометр опору, компенсує зміна ЕДС електродної системи.

У ході дослідження проведені випробування окремо блоків і всього датчика. Оскільки найбільший вплив на відхилення функції перетворення й на вірогідність результатів виміру виявляє температуру, а прилад призначений для використання в польових умовах, проведені температурні випробування окремо блоків і всього датчика. Метою випробувань є виявлення блоку, що вносить найбільшу помилку й мінімізація погрешності приладу.

Для проведення температурного дослідження інші фактори, що впливають, були прийняті рівними нулю й для забезпечення максимальної точності експериментів, досліджувана частина приладу містилася в термостат або в морозильну камеру відповідно до умов дослідів. Оскільки прилад призначений для роботи в польових умовах, те можливі температурні впливи будуть у досить широкому діапазоні: $(-20 - +50)^\circ\text{C}$. Оскільки температура досліджуваного розчину не може бути негативна, то діапазон температур, що впливають на електрод: $(0 - +50)^\circ\text{C}$.

Локальна схема для дослідження метрологічних характеристик датчика наведена на рис. 7.

У якості розчинів з відомим рівнем рН застосовуються зразкові буферні розчини, перелік яких зі значеннями рН представлено в табл. 1.

Буферні розчини підтримують при зміні складу середовища постійне значення якої-небудь характеристики, зокрема, водневого показника рН (кислотно-

основний буферний розчин) або окисно-відновного потенціалу (окисно-відновний буферний розчин). Кислотно-основні буферні розчини містять слабку кислоту та її сіль (наприклад, CH_3COOH і CH_3COONa) або слабку основу і його сіль (наприклад, NH_3 і NH_4Cl). Багато біологічних рідин (кров тощо) є такими буферними розчинами. Їхні компоненти – карбонати, фосфати й білки. Окислювально-відновлювальні буферні розчини містять сполуки елементів змінної валентності, що перебувають у двох ступенях окислення, наприклад солі Fe(III) і Fe(II) .

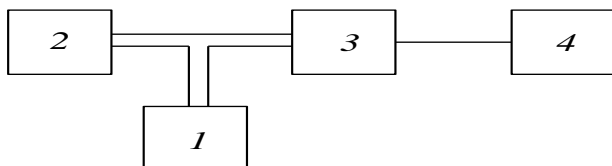


Рисунок 7 – Локальна схема датчика:
1 – Скляний електрод; 2 – Підсилювач з термокомпенсатором; 3 – ПНЧ; 4 – Прилад відліку

Таблиця 1 – Зразкові буферні розчини

Найменування	pH
Тетраоксалат калію 0,05 М розчин	1,68
Гідрофталат калію 0,05 М розчин	4,01
Гідротартрат калію насичений розчин	3,56
Гідрофосфат натрію 0,025 М розчин	6,86
Тетраборат натрію 0,01 М розчин	9,18
Гідроксид кальцію насичений розчин	12,45

Після дослідження розробленого приладу по блоках [12] проводилося дослідження впливу температури на весь датчик як єдину систему. Дослідження проводилося в такий спосіб:

1. рН-метр (Підсилювач із термокомпенсатором, ПНЧ, обладнання відліку) був поміщений у морозильну камеру з температурою $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (перша контрольна точка).

У робочому діапазоні температур рН метра було виділено декілька рівномірно розподілених точок: $-20, -10, 0, 10, 20, 30, 40, 50\text{ }^\circ\text{C}$.

2. При цьому скляний електрод поміщений у буферний розчин тетраоксалата калію, $\text{pH} = 1,68$ при температурі розчину $0\text{ }^\circ\text{C}$.

3. Були зафіксовані показання рН метра, що працює в режимі вольтметра (у вольтах).

4. Аналогічно зняті й зафіксовані показання приладу при зазначених вище температурах при поміщенні електрода в буферні розчини, перераховані в табл. 1.

Результати дослідження. За результатами експерименту значення погрішності датчика рН не перевищує 1,37 %. Рівень кислотності, при якому спостерігалася максимальна погрішність: $\text{pH} = 4,01$ при $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$. Отже, клас точності приладу становить 1,5 %.

Висновки. Використання скляного електрода з вбудованим термоопором та ПНЧ підвищує точність перетворення розробленого датчика рН, дає можливість централізувати виміри для передачі даних на відстань до 50 метрів результатів вимірювань. Ще

одна перевага – це цифровий відлік інформації, завдяки високій стійкості до перешкод і простоті перетворення в цифрову (дискретну) форму частотних сигналів.

Список літератури

1. Постанова Кабінету Міністрів України "Про утворення Міжвідомчої комісії з питань моніторингу довкілля" від 17.11.2001 р. № 1551. *Офіційний вісник України*. – 2001. – № 47. – С. 2095.
2. Постанова Кабінету Міністрів України "Про утворення Ради з екологічних проблем басейну Дніпра та якості питної води" від 19.08.1999 р. № 1544. *Офіційний вісник України*. 1999. – № 34. – С. 1776.
3. Постанова Кабінету Міністрів України "Про затвердження Положення про Державну екологічну інспекцію" від 17.11.2001 р. № 1520. *Офіційний вісник України*. 2001. – № 47. – С. 2084.
4. Постанова Кабінету Міністрів України "Про затвердження Порядку здійснення державного моніторингу вод" від 20.07.1996 р. № 815. *Зібрання постанов Уряду України*. 1996. – № 15. – С. 403.
5. Martin F.J.F., Rodriguez J.C.C., Anton J.C.A., Perez J.C.V., Sanchez-Barragan I., Costa-Fernandez J.M., Sanz-Medel A. Design of a low-cost optical instrument for pH fluorescence measurements. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. 2006. Vol. 55, № 4. – P. 1215–1221.
6. Veeramani M.S., Shyam P., Ratchagar N.P., Chadha A., Bhattacharya E., Pavan S. A Miniaturized pH Sensor with an Embedded Counter Electrode and a Readout Circuit. *IEEE Sensors Journal*. 2013. – Vol. 13, № 5. – P. 1941–1948.
7. Chang Y. H., Lu Y. S., Hong Y. L., Gwo S., Yeh J. A. Highly sensitive pH sensing using an indium nitride ion-sensitive field-effect transistor. *IEEE Sensor J.* 2011. – Vol. 11, № 5. – P. 1157–1161.
8. Shinwari M. W., Zhitomirsky D., Deen I. A., Selvaganapathy P. R., Deen M. J., Landheer D. Microfabricated reference electrodes and their biosensing applications. *Sensors*. 2010. – Vol. 10, № 3. – P. 1679–1715.
9. Kim T.Y., Hong S.A., Yang S. A solid-state thin-film Ag/AgCl reference electrode Coated with Graphene Oxide and Its Use in a pH Sensor. *Sensors*. 2015. № 15. URL: <https://www.mdpi.com/1424-8220/15/3/6469>.
10. Simonis A., Krings T., Lüth H., Wang J., Schöning M.J. A "hybrid" thin-film pH sensor with integrated thick-film reference. *Sensors*. 2001. №1:183–192. URL: <https://www.mdpi.com/1424-8220/1/6/183>.
11. Suzuki H., Shiroishi H., Sasaki S., Karube I. Microfabricated liquid junction Ag/AgCl reference electrode and its application to a one-chip potentiometric sensor. *Anal. Chem.* 1999; №71. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac990437t>.
12. Гусельников В.К., Мігущенко П.П., Белікова Т.Б. Цифровой рН-метр // Вісник «ХП». 2003. – № 21. – С. 51–54.
13. В.К. Гусельников, Т.Б. Белікова, Е.Н. Чупандін. Измерительный преобразователь рН // Вісник «ХП». – 2005. – №17. – С. 22–25.
14. Граф Р.Ф. Шнитц В. Энциклопедия электронных схем. Т. 7, «ДМК» – Москва, 2001. – С. 356–360.

References (transliterated):

1. Postanova Kabinetu Ministriv Ukrainy` "Pro utvorennya Mizhvidomchoyi komisiyi z py'tan' monitoryngu dovkillya" vid 17.11.2001 r. № 1551. Oficijnyj visnyk Ukrainy`. – 2001. – №47. – P. 2095.
2. Postanova Kabinetu Ministriv Ukrainy` "Pro utvorennya Rady` z ekologichny'x problem basejnu Dnipro ta yakosti py'tnoyi vody'" vid 19.08.1999 r. № 1544. Oficijnyj visnyk Ukrainy`. 1999. – №34. – P. 1776.
3. Postanova Kabinetu Ministriv Ukrainy` "Pro zatverdzhennya Polozhennya pro Derzhavnu ekologichnu inspekciyu" vid 17.11.2001 r. №1520. Oficijnyj visnyk Ukrainy`. – 2001. – №47. – P. 2084.
4. Postanova Kabinetu Ministriv Ukrainy` "Pro zatverdzhennya Poryadku zdijsnennya derzhavnogo monitoryngu vod" vid 20.07.1996 r. № 815. Zibrannya postanov Uryadu Ukrainy`. 1996. – № 15. – P. 403.
5. Martin F.J.F., Rodriguez J.C.C., Anton J.C.A., Perez J.C.V., Sanchez-Barragan I., Costa-Fernandez J.M., Sanz-Medel A. Design of a low-cost optical instrument for pH fluorescence measurements. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. –2006. – Vol. 55, № 4. – P. 1215–1221.

6. Veeramani M.S., Shyam P., Ratchagar N.P., Chadha A., Bhattacharya E., Pavan S. A Miniaturized pH Sensor with an Embedded Counter Electrode and a Readout Circuit. *IEEE Sensors Journal*. – 2013. – Vol. 13, № 5. – P. 1941–1948.
7. Chang Y. H., Lu Y. S., Hong Y. L., Gwo S., Yeh J. A. Highly sensitive pH sensing using an indium nitride ion-sensitive field-effect transistor. *IEEE Sensor J.* – 2011. – Vol. 11, № 5. – P. 1157–1161.
8. Shinwari M. W., Zhitomirsky D., Deen I. A., Selvaganapathy P. R., Deen M. J., Landheer D. Microfabricated reference electrodes and their biosensing applications. *Sensors*. – 2010. – Vol. 10, № 3. – P. 1679–1715.
9. Kim T.Y., Hong S.A., Yang S. A solid-state thin-film Ag/AgCl reference electrode Coated with Graphene Oxide and Its Use in a pH Sensor. *Sensors*. 2015. № 15. URL: <https://www.mdpi.com/1424-8220/15/3/6469>.
10. Simonis A., Krings T., Lüth H., Wang J., Schöning M.J. A “hybrid” thin-film pH sensor with integrated thick-film reference. *Sensors*. 2001. №1:183–192. URL: <https://www.mdpi.com/1424-8220/1/6/183>.
11. Suzuki H., Shiroishi H., Sasaki S., Karube I. Microfabricated liquid junction Ag/AgCl reference electrode and its application to a one-chip potentiometric sensor. *Anal. Chem.* 1999; № 71. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac990437t>.
12. Guselnikov V.K., Miguschenko R.P., Belikova T.B. (2003). Tsifrovoy pH-metr. *Vistnik «HPI»*, 21, 51–54.
13. Guselnikov V.K., Belikova T.B., Chupandin E.N. (2005). Izmeritelnyy preobrazovatel pH. *Vistnik «HPI»*, 17, 22–25.
14. Graf R.F. Shiits V. (2001). Entsiklopediya elektronnyih shem. T. 7. «DMK» – Moskva, 356–360.

Надійшла (received) 29.03.19

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

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

Белікова Тетяна Борисівна (Беликова Татьяна Борисовна, Belikova Tatyana Borisivna) – кандидат технічних наук, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, старший викладач кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності; тел.: (057)758-77-08; e-mail: Tanya.galana@gmail.com.

Шумейко Віта Миколаївна (Шумейко Вита Николаевна, Shumejko Vita Nikolaevna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива; тел.: (057)707-69-03; e-mail: shum-vita@ukr.net.

С. І. АВИНА, Г. С. ПРИВАЛОВА, О. В. КОБЗЄВ, В. Д. ШТЕПА

ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІЧНИХ ПІГМЕНТІВ НА ОСНОВІ ВІДПРАЦЬОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Представлені основні результати досліджень впливу складу вихідної шихти і температури випалу на інтенсивність кольору пігменту, а також чистоти тону при використанні в якості вихідної сировини відпрацьованого нанесеного кобальт (II, III) – хром (III) оксидного каталізатора окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду. Підкреслено небезпеку хромофорних оксидів для навколишнього довкілля та безпосередньо організму людини. Обґрунтовано необхідність переробки та утилізації відпрацьованих каталізаторів як техногенної відходів. Виявлено необхідність повної переробки нанесених каталізаторів з метою не тільки вилучення металів, а й утилізації керамічної складової. Запропоновано використання нанесених відпрацьованих каталізаторів для синтезу керамічних пігментів. В результаті собівартість синтезованого продукту знижується та одночасно сприяє частковому вирішенню питань утилізації промислових відходів і охорони навколишнього довкілля. З використанням відпрацьованого каталізатора були виготовлені зразки пігментів зі структурою муліту. За даними рентгеноструктурного аналізу в складі пігментів були ідентифіковані фази муліту, корунду та шпінелі CoAl_2O_4 . Встановлено, що хром (III) оксид не виділяється у вільному стані, а вбудовується в структуру муліту. В ході досліджень встановлено, що інтенсивність забарвлення зростає з підвищенням температури синтезу та концентрації іонів двовалентного кобальту. Чистота тону в отриманих зразках керамічних пігментів мулітового складу залежить від концентрації іонів Co^{2+} . Розроблені пігменти витримують температуру до 1473 К та можуть бути рекомендовані для виробництва лакофарбових матеріалів. Доведено доцільність використання техногенних відходів, які містять хромофорні оксиди, для отримання керамічних пігментів. Запропонований спосіб утилізації відпрацьованого нанесеного кобальт (II, III) – хром (III) оксидного каталізатора дозволяє частково вирішити екологічну проблему зниження кількості відходів, які містять високотоксичні з'єднання кобальту та хрому, з одночасним отриманням синьо-зеленого пігменту.

Ключові слова: каталізатор; відходи; керамічний пігмент; синтез; муліт; хромофорний оксид; шпінель

С. И. АВИНА, Г. С. ПРИВАЛОВА, А. В. КОБЗЕВ, В. Д. ШТЕПА

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Представлены основные результаты исследований влияния состава исходной шихты и температуры обжига на интенсивность цвета пигмента, а также чистоты тона при использовании в качестве исходного сырья, отработанного нанесенного кобальт (II, III) - хром (III) оксидного каталізатора окисления аммиака до оксида азота (II). Подчеркнута опасность хромофорных оксидов для окружающей среды и непосредственно организма человека. Обоснована необходимость переработки и утилизации отработанных каталізаторов в качестве техногенного отходов. Вывялена необходимость полной переработки нанесенных каталізаторов с целью не только извлечения металлов, но и утилизации керамической составляющей. Предложено использование нанесенных отработанных каталізаторов для синтеза керамических пигментов. В результате себестоимость синтезированного продукта снижается и одновременно способствует частичному решению вопросов утилизации промышленных отходов и охраны окружающей среды. С использованием отработанного каталізатора были изготовлены образцы пигментов со структурой муллита. По данным рентгеноструктурного анализа в составе пигментов были идентифицированы фазы муллита, корунда и шпинели CoAl_2O_4 . Установлено, что оксид хрома (III) не выделяется в свободном виде, а встраивается в структуру муллита. В ходе исследований установлено, что интенсивность окраски возрастает с повышением температуры синтеза и концентрации ионов двухвалентного кобальта. Чистота тона в полученных образцах керамических пигментов мулітового состава зависит от концентрации ионов Co^{2+} . Разработанные пигменты выдерживают температуру до 1473 К и могут быть рекомендованы для производства лакокрасочных материалов. Доказана целесообразность использования техногенных отходов, содержащих хромофорные оксиды для получения керамических пигментов. Предложенный способ утилизации отработанного нанесенного кобальт (II, III) - хром (III) оксидного каталізатора позволяет частично решить экологическую проблему снижения количества отходов, содержащих высокотоксичные соединения кобальта и хрому, с одновременным получением сине-зеленого пигмента.

Ключевые слова: каталізатор; отходы; керамический пигмент; синтез; муліт; хромофорный оксид; шпинель

S. I. AVINA, G. S. PRYVALOVA, O. V. KOBZEV, V. D. SHTEPA

OBTAINING AND PROPERTIES OF CERAMIC PIGMENTS ON THE BASIS OF SPENT CATALYSTS

The main results of studies of the influence of the composition of the initial mixture and the firing temperature on the color intensity of the pigment, as well as the purity of the tone when using as a raw material, spent deposited cobalt (II, III) - chromium (III) oxide oxidation catalyst of ammonia to nitric oxide (II) are presented. The danger of chromophore oxides for the environment and the human body itself is underlined. The necessity of recycling and disposal of spent catalysts as industrial waste is grounded. The necessity of complete processing of supported catalysts with the aim of not only extracting metals, but also utilizing the ceramic component has been revealed. The proposed use of deposited spent catalysts for the synthesis of ceramic pigments. As a result, the cost of the synthesized product is reduced and at the same time contributes to the partial resolution of issues of industrial waste disposal and environmental protection. Using spent catalyst samples were made pigments with the structure of mullite. According to the X-ray diffraction analysis of the pigments, the phases of mullite, corundum and spinel CoAl_2O_4 were identified. It is established that chromium (III) oxide is not released in a free form, but is embedded in the structure of mullite. In the course of the research, it was established that the color intensity increases with an increase in the synthesis temperature and the concentration of divalent cobalt ions. The purity of the tone in the obtained samples of ceramic pigments of mullite composition depends on the concentration of Co^{2+} ions. Developed pigments withstand temperatures up to 1473 K and can be recommended for the production of paints and varnishes. The expediency of using technogenic wastes containing chromophore oxides for the production of ceramic pigments has been proved. The proposed method of utilization of spent deposited cobalt (II, III) - chromium (III) oxide catalyst allows to partially solve the environmental problem of reducing the amount of waste containing highly toxic cobalt and chromium compounds, while at the same time obtaining a blue-green pigment.

Keywords: catalyst; waste; ceramic pigment; synthesis; mullite; chromophore oxide; spinel.

Вступ. На даний час все більшої актуальності набувають проблеми зниження витрат на виробництво продуктів народного господарства, комплексної переробки сировинних матеріалів та створення безвідходних енерго- та ресурсощадних технологій.

Активне використання каталізаторів у хімічній промисловості призводить до зростання кількості шкідливих та токсичних відходів (відпрацьовані каталізатори, шлами, шлаки та ін.).

Попадання іонів важких металів (нікелю, хрому, кадмію, цинку, міді, олова та інших) до ґрунту та води викликає антропогенні геохімічні аномалії в гідросфері, негативно впливає на рослинний та тваринний світ. Крім токсичності важкі метали мають також канцерогенну дію.

Наприклад, оксид кобальту та ванадію належать до другого класу небезпеки і викликають зміни в кровообігу, дихальних шляхах, органах травного тракту, серцево-судинній, нервовій та ендокринній системах, при попаданні на шкіру викликають алергічну реакцію, підвищення вмісту еритроцитів в крові. Оксиди хрому та заліза належать до третього класу небезпеки, мають мутагенні, канцерогенні і алергенні властивості [1].

Таким чином, все вищесказане нашою думкою про доцільність утилізації техногенних відходів, які містять полівалентні елементи.

Відпрацьовані каталізатори є техногенними відходами, які можуть бути сировиною для інших виробництв, але існуючі технології засновані насамперед на вилученні металів та їх вторинному використанні [2–5].

В разі переробки відпрацьованих нанесених каталізаторів залишається велика кількість силікатного матеріалу, використання якого у виробництві керамічних матеріалів та пігментів є обґрунтованим та економічно доцільним [6-7].

Виробництво керамічних пігментів шляхом високотемпературного випалу з хімічно чистих компонентів обумовлює їх високу вартість. Крім того, в Україні недостатньо виробників даного виду продукції, внаслідок чого ринок заповнюється імпортними пігментами більш високої вартості.

Аналіз основних досягнень та літератури. Велику кількість каталізаторів для процесів крекінгу, гідроочищення та інших хімічних перетворень з метою зниження собівартості та підвищення експлуатаційних характеристик виготовляють нанесенням активної каталітичної маси на природні або синтетичні носії.

Авторами [8] запропоновано використання носіїв НІАП-18 та НІАП-03-1 для кобальт (II, III) – хром (III) оксидного каталізатора окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду у виробництві нітратної кислоти з метою зниження вмісту активних компонентів зі збереженням активності каталізатора на рівні 96–97 %.

У роботі [9] показано, що активоване вугілля, модифіковане малеїновим ангідридом, є перспективним носієм оксидних каталізаторів окиснення СО. При нанесенні на поверхню модифікованого активованого вугілля активної фази Cu-Co-Fe-оксидного каталізатора утворюються каталітично активні систе-

ми з температурами 100 % перетворення СО 465–468 К.

Досліджено вплив хімічної природи носія Ni-, Co- та Fe-вмісних каталізаторів, нанесених методом просочення, на структуру вуглецевих нанотрубок, синтезованих з етилену. Показано, що на каталізаторах, нанесених на оксид магнію утворюються вуглецеві нанотрубки з найменшими значеннями діаметрів та найбільш однорідні за діаметрами та морфологією, що обумовлено сильною взаємодією металу з носієм [10].

Авторами у роботі [11] вивчено каталітичну активність алюмомарганцевих каталізаторів у реакції глибокого окиснення метану. Показано, що регулюючи умови синтезу каталізаторів, природу носія і модифікуючих добавок, можна підвищити конверсію метану без істотної втрати їх активності при високо-температурному прожаруванні.

Найбільше поширення отримало використання алюмосилікатів [12-17] через їх доступність та фізико-хімічні властивості.

Собівартість керамічних пігментів визначається в першу чергу вартістю сировинних матеріалів, особливо оксидів, які обумовлюють забарвлення пігменту. Тому, вирішуючи проблему утилізації техногенних відходів, які містять хромофори, ми знижуємо вартість пігменту та як наслідок фарби на його основі.

Авторами [18] запропоновано використання нефелінового шламу та відпрацьованого СВД каталізатора для отримання надглазурної фарби і керамічного пігменту коричнево-оливкової гама.

Дослідження [19] довели доцільність використання відходів (шлами, шлаки, відпрацьовані каталізатори та ін.) з вмістом оксиду алюмінію більше 25 % у виробництві керамічних матеріалів.

У роботі [20] отримано керамічні пігменти на основі мінералів діопсиду та граната з використанням відходу шкіряного виробництва, який містить хром (III) оксид, та відпрацьованого алюмокобальт-молібденового каталізатора окиснення сірчастого газу у коксохімічному виробництві в якості джерела хромофорних оксидів.

Робота, спрямована на зниження матеріальних і енергетичних витрат виробництва керамічних пігментів за рахунок використання дешевих сировинних матеріалів, а також підвищення екологічної безпеки, є актуальною.

Постановка завдання. Мета роботи полягала у дослідженні можливості отримання термостійких керамічних пігментів мулітового складу з використанням відпрацьованого каталізатора з урахуванням вмісту оксидів SiO₂ та Al₂O₃.

Виклад основного матеріалу.

У якості об'єкту дослідження обрано відпрацьований нанесений неплатинний каталізатор окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду [21]. Хімічний склад каталізатора, % мас.: Al₂O₃ – 83,9, Co₃O₄ – 12,1, Cr₂O₃ – 4,0.

Каталізатор містить структуроутворюючий оксид Al₂O₃ та оксиди кобальту та хрому, які входять до складу великої кількості пігментів. За умови додаван-

ня до шихти SiO_2 та Al_2O_3 у певній кількості відбувається утворення пігментів структури муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). На даний час пігменти відповідного складу синтезують з використанням чистих оксидів [22].

Для утворення пігментів такого складу були підібрані відповідні співвідношення компонентів, які наведені в табл. №1.

Зразки пігментів відповідно містять у своєму складі наступну кількість Co_3O_4 , %: 1 – 2,52; №2 – 5,70, №3 – 8,53.

Одержання шихти проводили сумісним мокрим помелом в кульовому млині до розміру частинок 0,5-1 мкм. Випал отриманих зразків проводили за температур: 1273 К, 1373 К та 1473 К з витримкою протягом 1 години.

Таблиця 1 – Компонентний склад пігментів

№ пігменту	Вміст основних компонентів, %		
	Катализатор	SiO_2	Al_2O_3
1	20,81	24,4	50,79
2	47,14	30,1	22,76
3	70,5	29,5	—

Отримані зразки пігментів мають блакитно-зелене забарвлення. Зміна забарвлення синтезованих пігментів залежить від температури синтезу та співвідношення вихідних компонентів. З підвищенням температури синтезу та концентрації іонів Co^{2+} інтенсивність кольору пігменту підвищується. Найбільш високу інтенсивність має пігмент № 3, який випалявали за температури 1473 К.

Для встановлення фазового складу пігментів, отриманих за температури 1473 К, виконували дослідження на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3. Умови зйомки дифрактограм: випромінювання $\text{CuK}\alpha$, напруга на трубці – 35 кВ, струм трубки – 25 мА. Ідентифікацію фазового складу дисперсних фаз за одержаними дифрактограмами здійснювали відповідно до картотеки Американського Товариства випробування матеріалів ASTM [23]. Точність встановлення певної фази становила від 2 до 5 %.

Рентгенограми пігментів, синтезованих за $T = 1473$ К, представлені на рис. 1–3.

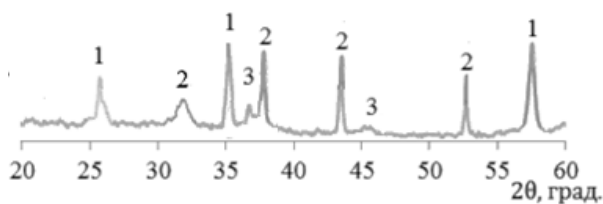


Рисунок 1 – Рентгенограма пігменту №1:
1 – муліт $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$,
2 – корунд Al_2O_3 , 3 – шпінель CoAl_2O_4

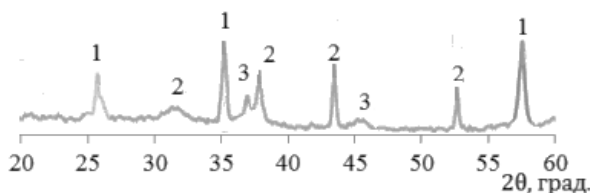


Рисунок 2 – Рентгенограма пігменту №2:
1 – муліт $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, 2 – корунд Al_2O_3 , 3 – шпінель CoAl_2O_4

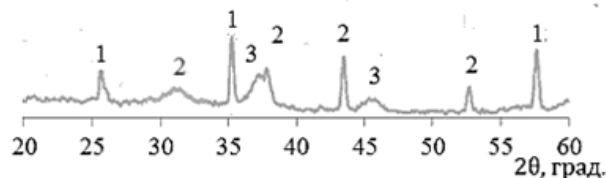


Рисунок 3 – Рентгенограма пігменту №3:
1 – муліт $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, 2 – корунд Al_2O_3 ,
3 – шпінель CoAl_2O_4

На основі проведеного аналізу графічних даних встановлено, що в пігментах утворюється структура, яка містить муліт та корунд, а також шпінель CoAl_2O_4 . Рентгенограми зразків показали, що за умови підвищення вмісту хромофорних оксидів в пігментах відбувається зниження інтенсивності дифракційних рефлексів. Таке явище пов'язане з порушенням симетрії кристалічної решітки за умови вбудовування іонів-хромофорів в структуру та утворення твердих розчинів. Припускається, що процес ізоморфного входження іонів-хромофорів в мулітову структуру відбувається в позиціях Al^{3+} ($r = 0,053$ нм). Даний процес більш активно перебігає за участю Cr^{3+} ($r = 0,053$ нм), ніж Co^{2+} ($r = 0,072$ нм) через більш близько розташовані іонні радіуси та однакове значення заряду. За результатом аналізу Cr_2O_3 не виділяється у вільному вигляді, а вбудовується в структуру муліту. За даними автора [24] максимальна розчинність Cr_2O_3 в муліті за температури 1873 К складає 10 % мас.

Кольорові характеристики керамічних пігментів, синтезованих за $T = 1473$ К, наведені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Кольорові характеристики керамічних пігментів

№ пігменту	Координати кольору			Довжина волни, λ , нм	Чистота тону, P, %
	x	y	z		
1	0,27	0,26	0,47	488	5
2	0,26	0,22	0,52	482	12
3	0,24	0,20	0,56	480	20

Чистота тону в отриманих зразках керамічних пігментів мулітового складу залежить від концентрації іонів Co^{2+} та складає 20 % для зразка №3.

Висновки. Отримані результати показали можливість використання нанесеного кобальт (II, III) – хром (III) оксидного катализатора окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду для отримання керамічних пігментів. Синтезовані пігменти витримують температуру випалу до 1473 К, їх можна рекомендувати для отримання підглазурних та надглазурних керамічних фарб, кольорової глазурі, для фарбування будівельних матеріалів. Завдяки використанню доступної сировини підприємства керамічної галузі зможуть впровадити випуск декоративної будівельної кераміки.

Список літератури

- Макаров Г. В., Васин А. Я., Маринина Л. К., Софийский П. И., Старобинский В. А., Торопов Н. И. *Охрана труда в химической промышленности*. Москва: Химия, 1989. 496 с.
- Колобов Г. А., Медведев А. С., Колмакова Л. П., Карпенко А. В. Новые технологии извлечения молибдена из отрабо-

- танных катализаторов // *Металлургия*, 2014. №2. С.86-93.
3. Кукурузенко К. І., Нікіфорова А. Н., Пасенко О. О., Кожура О. В. Вилучення ванадію з відпрацьованих катализаторів синтезу сірчаної кислоти // *Вопросы химии и химической технологии*, 2014. Т.3. С. 84-88.
 4. Комаров О. С., Проворова И. Б., Волосатиков В. И., Комаров Д. О., Урбанович, Н. И. Анализ и разработка методов рециклинга меди из отработанных медьсодержащих катализаторов // *Литье и металлургия*, 2009. -№4. – С. 76-78.
 5. Суворин А. В., Савенков А. С., Доценко А. Д. Кинетика экстракции никеля из отработанного катализатора ГИАП-3-6Н раствором азотной кислоты низкой концентрации // *Интегрированные технологии и энергосбережение*, 2007. №4. С. 87-91.
 6. Герасимова Л. Г., Николаев А. И. Утилизация твердых отходов производства с получением пигментов и других неорганических материалов // *Экология промышленного производства*, 2007. №2. С. 34-43
 7. Зиганшина М. Р., Байбурина Э. А., Карандашов С. А., Чернова К. В. Синтез и исследование антикоррозионных свойств неорганического пигмента на основе отработанного хромсодержащего катализатора // *Вестник Казанского технологического университета*, 2016. Т.19, №13. С. 61-64.
 8. Привалова Г. С., Авина С. И., Лобойко А. Я., Бутенко А. Н. Исследования Со-Ст катализаторов нанесенного типа, полученных с применением керамических носителей *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2018). Збірник тез доповідей I Міжнародної наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених*. Вінниця, 2018. С. 262.
 9. Іщенко О. В., Беда О. А., Діюк В. Є., Сидорчук В. В., Яцимирський В. К. Активоване вугілля, модифіковане малеїновим ангідридом, як носій для оксидних катализаторів окиснення СО // *Український хімічний журнал*, 2009. Т. 75, № 5. С. 23-25.
 10. Бойчук Т. М., Стружко В. Л., Орлик С. М. Вплив складу та кислотності поверхні Fe-, Со-вмісних катализаторів на основі цеолітів та ZrO₂ на розклад та відновлення оксиду азоту (I) // *Український хімічний журнал*, 2009. Т. 75, № 11. С. 35-43.
 11. Космамбетова Г. Р., Канцерова М. Р., Орлик С. Н. Влияние природы носителя и модифицирующих добавок на каталитическую активность марганцевых катализаторов в реакции глубокого окисления метана // *Катализ и нефтехимия*, 2003. № 11. С. 74-77.
 12. Бутенко А. М., Привалова Г. С., Лобойко О. Я., Авина С. І., Кобзев О. В. Вдосконалення технології нанесеного неплатинового катализатора окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду // *The scientific heritage*, 2017. № 13 (13). С. 59–63.
 13. Дик П. П., Климов О. В., Будуква С. В., Леонова К. А., Перейма В. Ю., Герасимов Е. Ю., Данилова И. Г., Носков А. С. Никель-молибденовые алюмосиликатные катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, ориентированные на повышенный выход дизельной фракции // *Катализ в промышленности*, 2014. №3. С. 49-58.
 14. Лысенко С. В., Крюков И. О., Саркисов О. А., Абикенова, А. Б., Баранова С. В., Остроумова В. А., Кардашев С. В., Куликов А. Б., Караханов Э. А. Мезопористые алюмосиликаты – компоненты катализаторов крекинга газойля и гидроизомеризации высших алканов // *Нефтехимия*, 2011. Т.51, №3. С. 163-168.
 15. Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Русинов А. И., Савенков А. С. Исследование серебряных катализаторов получения формальдегида, нанесенных на алюмосиликатный носитель // *Интегрированные технологии и энергосбережение*, 2004. №4. С. 71-75.
 16. Лапидус А. Л., Павлова В. А., Чинь Н. К., Елисеев О. Л., Гущин В. В., Давыдов П. Е. Кобальтовые катализаторы на основе алюмосиликатных носителей в синтезе Фишера-Тропша // *Нефтехимия*, 2009. Т.49, №4. С. 319-323.
 17. Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Волкова В. Я., Эннан А. А. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*, 2009. № 6. С. 18-24.
 18. Седельникова М. Б., Погребенков В. М., Горбатенко В. В., Кауцман Е. Я. Керамические пигменты для строительной керамики // *Стекло и керамика*, 2009. №9. С. 3-7.
 19. Абдрахимов В. З. Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения // *Новые огнеупоры*, 2013. №1. С. 13-23.
 20. Беломеря Н. И., Анащенкова О. В., Емельянова Ю. Н. Отходы производства как загрязнитель окружающей среды и как сырье при производстве керамических пигментов // *Проблемы экологии*, 2010. №1-2. С. 111-116.
 21. Лобойко О. Я., Бутенко А. М., Юрченко Г. О. Пат. на корисну модель 79474, Україна Спосіб приготування модифікованого оксидного катализатора процесу селективного окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду. 2013.
 22. Масленникова Г. Н., Пищ В. И. *Керамические пигменты*. Москва: ООО РИФ «Стройматериаль», 2009. 224 с.
 23. *American Society for Testing Materials (ASTM)*. Philadelphia:PA, 1960-1987.
 24. Перепелицин В. А. *Основы технической минералогии и петрографии*. Москва: Недра, 1987. – 255 с.

References (transliterated)

1. Makarov G. V., Vasin A. Ja., Marinina L. K., Sofijskij P. I., Starobinskij V. A., Toropov N. I. Ohrana truda v himicheskoj promyshlennosti. Moskva: Himija, 1989. 496 s.
2. Kolobov G. A., Medvedev A. S., Kolmakova L. P., Karpenko A.V. Novye tehnologii izvlechenija molibdena iz otrabotannyh katalizatorov // *Metalurgija*, 2014. №2. S.86-93.
3. Kukuruzenko K. I., Nikiforova A. N., Pasenko O. O., Kozhura O. V. Vyluchennja vanadiju z vidprats'ovanykh katalizatoriv syntezu sirchanoyi kysloty // *Voprosy himii I himicheskoj tehnologii*, 2014. Т.3. С. 84-88.
4. Komarov O. S., Provorova I. B., Volosatikov V. I., Komarov D. O., Urbanovich, N. I. Analiz i razrabotka metodov reciklinga medi iz otrabotannyh med'soderzhashhih katalizatorov // *Lit'e i metallurgija*. – 2009. -№4. – S. 76-78.
5. Suvorin A.V., Savenkov A.S., Docenko A.D. Kinetika jekstrakcii nikelja iz otrabotannogo katalizatora GIAP-3-6N rastvorom azotnoj kisloty nizkoj koncentracii // *Integrirovannye tehnologii i jenergosberezenie*, 2007. №4. S. 87-91.
6. Gerasimova L.G., Nikolaev A.I. Utilizacija tverdyh othodov proizvodstva s polucheniem pigmentov i drugih neorganicheskikh materialov // *Jekologija promyshlennogo proizvodstva*, 2007. №2. S. 34-43
7. Ziganshina M. R., Bajburina Je. A., Karandashov S. A., Chernova K. V. Sintez i issledovanie antikorrozionnyh svojstv neorganicheskogo pigmента na osnove otrabotannogo hromsoderzhashhego katalizatora // *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta*, 2016. Т.19, №13. S. 61-64.
8. Privalova G. S., Avina S. I., Lobjoko O. Ya., Butenko A. N. Issledovaniya So-Sr katalizatorov nanesennogo tipa, poluchennyh s primeneniem keramicheskikh nositelej *Ximichni problemy` s'ogodennja (XPS-2018). Zbirnyk tez dopovidej I Mizhnarodnoyi naukovoyi konferenciji studentiv, aspirantiv i molody`x ucheny`x*. Vinny`cya, 2018. S. 262.
9. Patrylyak L. K., Okhrimenko M. V. Koksoutvorennya na tseolitykh katalizatorakh // *Kataliz i neftehimija*, 2006. № 14. S. 22-32.
10. Ishchenko O. V., Byeda O. A., Diyuk V. Ye., Sydorchuk V. V., Yatsymyrs'kyu V. K. Aktyvovane vuhillya, modyfikovane malejnovym anhidrydom, yak nosiy dlya oksydykh katalizatoriv okysnennya SO // *Ukrainskij himicheskij zhurnal*, 2009. Т. 75, № 5. С. 23-25.
11. Bojchuk T. M., Struzhko V. L., Orlik S. M. Vpliv skladu ta kislotnosti poverhni Fe-, Co-vmisnih katalizatoriv na osnovi ceolitiv ta ZrO₂ na rozklad ta vidnovlennja oksidu azotuz (I) // *Ukrainskij himicheskij zhurnal*, 2009. Т. 75, № 11. С. 35-43.
12. Butenko A. M., Pryvalova G. S., Lobjoko O. Ya., Avina S. I., Kobzyev O. V. Vdoskonalennja tehnologiyi nanesenogo neplatynovogo katalizatora oky`snennya amoniaku do nitrogen (II) oksy`du // *The scientific heritage*, 2017. # 13 (13). S. 59–63.
13. Dik P. P., Klimov O. V., Budukva S. V., Leonova K. A., Perejma V. Ju., Gerasimov E. Ju., Danilova I. G., Noskov A. S. Nikel'-molibdenovye aljmosilikatnye katalizatory gidrokrekinga vakuumnogo gazojlja, orientirovannye na povyshennyj vyhod dizel'noj frakcii // *Kataliz v promyshlennosti*, 2014. №3. S. 49-58.
14. Lysenko S. V., Krjukov I. O., Sarkisov O. A., Abikeno, A. B., Baranova S. V., Ostroumova V. A., Kardashev S. V., Kulikov A. B., Karahanov Je. A. Mezoporistye aljmosilikaty – komponenty katalizatorov krekinga gazojlja i gidroizomerizacii vysshih alkanov // *Neftehimija*, 2011. Т.51, №3. С. 163-168.
15. Butenko A. N., Otvodenko S. Je., Rusinov A. I., Savenkov A. S.

- Issledovanie serebrjanyh katalizatorov poluchenija formal'degida, nanesennyh na aljunosilikatnyj nositel' // *Integrivannye tehnologii i jenergosberezhenie*, 2004. №4. S. 71-75.
16. Lapidus A. L., Pavlova V. A., Chin' N. K., Eliseev O. L., Gushhin V. V., Davydov P. E. Kobal'tovye katalizatory na osnove aljunosilikatnyh nositelej v sinteze Fishera-Tropsha // *Neftehimija*, 2009. T.49, №4. S. 319-323.
 17. Rakitskaja T. L., Kiose T. A., Volkova V. Ja., Jennan A. A. Ispol'zovanie prirodnyh aljumosilikatov Ukrainy dlja razrabotki novyh metallokompleksnyh katalizatorov ochildki vozduha ot gazoobraznyh toksichnyh veshhestv // *Jenergotehnologii i resursosberezhenie*, 2009. № 6. S. 18-24.
 18. Sedel'nikova M. B., Pogrebenkov V. M., Gorbatenko V. V., Kaucman E. Ja. Keramicheskie pigmenty dlja stroitel'noj keramiki // *Steklo i keramika*, 2009. №9. S. 3-7.
 19. Abdrahimov V. Z. Primenenie aljumosoderzhashhih othodov v proizvodstve keramicheskix materialov razlichnogo naznachenija // *Novye ognepory*, 2013. №1. S. 13-23.
 20. Belomerja N. I., Anashhenkova O. V., Emel'janova Ju. N. Othody proizvodstva kak zagriznitet' okurzhashushhej sredy i kak syr'e pri proizvodstve keramicheskix pigmentov // *Problemi ekologii*, 2010. №1-2. S. 111-116.
 21. Lobyko O. Ya., Butenko A. M., Yurchenko H. O. Pat. na korysnu model' 79474, Ukrainy Sposib pryhotuvannya modyfikovanoho oksydnoho katalizatora protsesu selektyvnoho okysnennya amoniaku do nitrohen (II) oksydu. 2013.
 22. Maslennikova G. N., Pishh V. I. *Keramicheskie pigmenty*. Moskva: OOO RIF «Strojmaterialy», 2009. 224 s.
 23. *American Society for Testing Materials (ASTM)*. Philadelphia:PA, 1960-1987.
 24. Perepelicin V. A. *Osnovy tehniczeskoj mineralologii i petrografii*. Moskva: Nedra, 1987. 255 s.

Надійшла (received) 25.02.19.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Авіна Світлана Іванівна (Авина Светлана Ивановна, Avina Svetlana Ivanivna) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології; м. Харків, Україна; e-mail: svetlanaavina@gmail.com. ORCID: 0000-0002-5037-8576

Привалова Галина Сергіївна (Привалова Галина Сергеевна, Pryvalova Galyna Sergiivna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології; м. Харків, Україна; e-mail: galyabohx@gmail.com.

Кобзев Олександр Вікторович (Кобзев Александр Викторович, Kobziev Oleksandr Victorovich) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології; м. Харків, Україна; e-mail: alekoua1972@gmail.com.

Штена Вікторія Дмитрівна (Штена Виктория Дмитриевна, Shtera Viktoriia Dmytrivna) - Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студентка кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології, м. Харків, Україна; e-mail: vitoss.2402@gmail.com.

К. А. МАХЛАЙ, М. А. ЦЕЙТЛИН, В. Ф. РАЙКО

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД УБОЙНОГО ЦЕХА ПТИЦЕФАБРИКИ КОАГУЛЯЦИЕЙ

Для очистки сточных вод пищевых предприятий, в частности мясообрабатывающих, широкое распространение получила напорная флотация. Данный метод очистки весьма надежен и эффективен особенно в сочетании с предварительной коагуляцией. Залогом высокой эффективности работы физико-химической очистки являются как наладка гидравлического режима работы флотатора, так и подбор наиболее подходящих реагентов. Однако данная задача усложняется ввиду высокой непохожести стоков разных предприятий между собой, и, зачастую, технологические параметры работы этого узла не могут быть спрогнозированы. В статье изучены закономерности протекания коагуляции сточных вод мясоперерабатывающего предприятия с применением трех типов коагулянтов: хлорное железо, сернистое железо, полиоксихлорид алюминия. В качестве объекта исследования был взят сточные воды действующего предприятия по переработке мяса индейки. Поступающие стоки образуются от убоя, мойки и потрошения птицы и содержат большое количество загрязнений таких как: кровь, перо, каньга. Исследование проводилось в два этапа. На первом этапе экспериментально были определены закономерности протекания коагуляции в широком диапазоне pH среды и получены графики, отображающие зависимость эффективности очистки по взвешенным веществам и цветности от pH среды. Затем, на втором этапе исследования, были исследованы зависимости эффективности очистки от дозы коагулянта. В результате проведенных исследований определены наиболее благоприятные условия для проведения коагуляции и рациональные дозы коагулянтов. При применении сульфата железа наиболее благоприятным является pH = 5÷6, а доза 30 мг/л, хлорного железа pH = 5÷6, доза 40 мг/л, а для полиоксихлорида алюминия pH составил 5,5÷7, а доза коагулянта 60 мг/л. Важной составляющей эффективной очистки стоков на флотаторе является правильный подбор типа коагулянта, его дозы и pH среды для проведения коагуляции.

Ключевые слова: коагулянт; порог коагуляции; хлорное железо; сернистое железо; сточные воды птицефабрики; локальная очистка; технологический режим.

К. О. МАХЛАЙ, М. А. ЦЕЙТЛИН, В. Ф. РАЙКО

ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ЗАБІЙНОГО ЦЕХУ ПТАХОФАБРИКИ КОАГУЛЯЦІЄЮ

Для очищення стічних вод харчових підприємств, зокрема мясопереробних, широкі поширення набула напірна флотация. Даний метод очищення досить надійний і ефективний особливо в поєднанні з попередньою коагуляцією. Запорукою високої ефективності роботи фізико-хімічної очистки є як налагодження гідралічного режиму роботи флотатора, так і підбір найбільш підходящих реагентів. Однак ця задача ускладнюється через високу несхожості стоків різних підприємств між собою, і, найчастіше, технологічні параметри роботи цього вузла не можуть бути спрогнозовані. У статті вивчені закономірності перебігу коагуляції стічних вод мясопереробного підприємства з застосуванням трьох типів коагулянтів: хлорне залізо, сірчанокисле залізо, поліоксихлорид алюмінію. В якості дослідження були прийняті стічні води діючого підприємства з переробки м'яса індички. Поступаючі стоки утворюються при забої, мийці і патранні птиці і містять велику кількість забруднень таких як: кров, перо, каньга. Дослідження проводилися в два етапи. На першому етапі експериментально були визначені закономірності перебігу коагуляції в широкому діапазоні pH середовища і отримані графіки, що відображають залежність ефективності очищення за завислими речовинами і кольоровості від pH середовища. Потім, на другому етапі випробовували, були досліджені залежності ефективності очищення від дози коагулянту. В результаті проведених досліджень визначені найбільш сприятливі умови для проведення коагуляції і раціональні дози коагулянтів. При застосуванні сірчанокислого заліза найбільш сприятливим є pH = 5 ÷ 6, а доза 30 мг/л, хлорного заліза pH = 5÷6, доза 40 мг/л, а для поліоксихлориду алюмінію pH склав 5,5÷7, а доза коагулянту 60 мг/л. Важливою складовою ефективного очищення стоків на флотаторі є правильний підбір типу коагулянту, його дози і pH середовища для проведення коагуляції.

Ключові слова: коагулянт; поріг коагуляції; хлорне залізо; сірчанокисле залізо; стічні води птахофабрики; локальна очистка; технологічний режим.

К. МАХЛАЙ, М. ZEITLIN, V. RAIKO

TREATMENT OF WASTEWATER OF POULTRY ABATTOIR BY COAGULATION

There is dissolved air flotation has become widespread for treatment of food industry sewage, especially for meat plants. This type of purification is enough reliable and effective, especially in combination with preliminary coagulation. There are two main parameters of high physical and chemical cleaning efficiency: adjustment hydraulic mode of the dissolved air flotation unit and the selection of the most suitable reagents. However, this task is complicated due to the high dissimilarity of the waste of different enterprises among themselves, and, often, the technological parameters of the work of this site can't be predicted. This article is studies the patterns of coagulation of wastewater from a meat processing plant using three types of coagulants: ferric chloride, ferrous sulphate, aluminum polyoxochloride. The wastewater of existing factory which produce turkey meat was chosen as object of the study. Inlet wastewater are coming from slaughter, washing and gutting birds and contain a large amount of contaminants such as blood, feather, cany. The study was conducted in two stages. At the first stage, relations of coagulation of pH of wastewater were determined experimentally in a wide range and graphics were obtained showing the dependence of the cleaning efficiency from suspended solids and color relation of the pH of wastewater. Relation of cleaning efficiency from coagulant dose was investigated at the second stage. The most kindly conditions of wastewater for coagulation and rational doses of coagulants were determined in results of this research. The most coverable conditions for coagulation with iron sulfate usage are dose is 30 mg/l and pH 5÷6, for ferric chloride – dose 40 mg/l, pH 5÷6, and dose 60 mg/l, pH 5,5÷7 for aluminum polyoxochloride. An important component of effective wastewater treatment at the flotation cell is the correct selection of the type of coagulant, its dose and the pH of the wastewater for coagulation.

Keywords: coagulant; coagulation threshold; ferric chloride; ferrous sulphate; wastewater of abattoir; local treatment; technological regime.

Введение. Многие предприятия пищевой промышленности сталкиваются с проблемами недостаточно эффективной локальной очисткой производственных стоков. Данная проблема влечет за собой ухудшение работы последующих очистных сооружений биологической очи-

стки, а также наложение штрафов на предприятия, вплоть до полного закрытия производства.

Часто, проблема заключается в не отлаженном технологическом режиме работы локальных очистных сооружений, которые в большинстве случаев

© К. А. Махлай, М. А. Цейтлин, В. Ф. Райко, 2019

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»
Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 1 2019

представлены физико-химической очисткой. Одним из основных аспектов наладки технологического режима является корректно подобранные реагенты и условия их применения.

Литературный обзор. Сточные воды убойного цеха птицефабрики представляют собой сложную систему содержащую большое количество высококонцентрированных загрязнений, как органических так не органических [1, 2]. В основном загрязнения представлены: пером, пухом, кровью, шкура, песок, каныга, моющие средства и т.п [3, 4]. Сточные воды образуются на всех этапах производства и, зачастую, поступают на очистку в виде смеси сточных вод разных цехов предприятия. Для локальной очистки на предприятиях пищевой промышленности наиболее широкое распространения получила реагентная напорная флотация [5]. Этот метод очистки сточных вод может быть достаточно эффективен при хорошо отлаженном технологическом режиме [6]. Отладка же технологического режима включает в себя множество этапов, при этом одним из фундаментальных является подбор коагулянта, его дозы и условий среды для проведения коагуляции.

Проводимы исследования в данной области показывают, что определение оптимальных условий применения коагулянтов и их доз на основании уже имеющихся результатов достаточно проблематично из-за значительного разброса получаемых данных и отсутствия их систематизации [7]. К примеру, в работе [8] для сточных вод скотобойни был определен рабочий диапазон pH \approx 6, и доза коагулянта хлорного железа 600 мг/л. В работе [9] удалось добиться наиболее интенсивной коагуляции при pH = 10 и дозе сульфата железа 350 мг/л. Для сточных вод предприятия по переработки мяса индейки были подобраны: pH = 5,1÷5,7 и доза 110 мг/л сульфата железа, pH = 6,2÷6,7 и доза 80 мг/л хлорида железа и pH = 5,9÷6,4, а доза 140 мг/л полиоксихлорида алюминия [10].

Такой широкий разброс связан данных со многими факторами: применяемые на производстве реагентов, культура производства, качество используемой на предприятии воды и многое другое [11, 12].

Всё это значительно усложняет и затягивает во времени процесс технологической наладки локальной очистки на предприятиях.

Цели и задачи исследования. Цель проводимых исследований заключается в поиске наиболее оптимальных условия для коагуляции сточных вод убойного цеха птицефабрики. В частности, путем экспериментального обоснования рациональных доз коагулянтов и pH среды для их применения.

Для достижения поставленных целей, была установлена степень влияния pH среды и дозы коагулянта на эффективность очистки от взвешенных веществ и цветности. Определены наиболее благоприятные pH среды для каждого из исследуемых коагулянтов, а также определены рациональные дозы реагентов.

Материалы и методы проведения исследования. В качестве объекта исследования были выбраны сточные воды убойного цеха предприятия по переработке мяса индейки. Сточные воды поступают от убоя

и потрошения птицы, мойки и дезинфекции оборудования и помещений.

Исследуемый сток содержит: жиры, белки, частицы органики, а также механические загрязнения и песок. Для усреднения состава и расхода сточных вод на предприятии предусмотрен усреднитель с механическим перемешиванием. Характеристики поступающих на очистку сточных вод приведены в табл. 1.

При проведении исследования применялись следующие реагенты:

1. Коагулянты: полиоксихлорид алюминия АК-ВА-АУПАТ-18 ТУ 2163-069-00205067-2007; ($Al_2O_3 = 17 \pm 0.5\%$) коагулянт железосодержащий FER-AQUA-17 ($Fe_2(SO_4)_3$ ТУ У 20.1-03327724-006:2013, массовая доля Fe^{3+} не менее 13,7 %); коагулянт хлорное железо $FeCl_3$ ТУ 2152-081-56856807-08, массовая доля хлорного железа не менее 40 %.

2. Реагенты для корректировки pH: гидроксид натрия NaOH по ГОСТ Р 55064-2012; раствор лимонной кислоты ($H_6C_8O_7$ 8 – 9 %).

Для определения рационального pH, отобранная из усреднителя сточную вода набиралась мерные стаканы объемом 0,5 л. Затем добавляли коагулянт, корректор pH (кислоту или щелочь) и производили перемешивание в два этапа: сначала быстрое, а после медленное. Образовавшуюся суспензию отстаивали в течение 30 минут с последующим отбором пробы осветленной воды и измерением показателей ее качества.

Таблица 1 – Состав производственных сточных вод, поступающих на очистку

Наименование параметра	Ед. изм.	Величина показателя
Взвешенные вещества	мг/л	1000
XПК	мг O_2 /л	3950
БПК ₅	мг O_2 /л	2200
Жиры	мг/л	600
pH	—	6÷8
Максимальная температура воды	°C	35
Минимальная температура воды	°C	24

Аналогичным образом производился подбор дозы коагулянта.

Измерения проводились при помощи стандартных измерительных приборов: портативного влагозащищенного pH Meter Hanna HI 9124 и колориметра HACH DR/890. Содержание взвешенных веществ измерялось в миллиграммах в литре и цветность исследуемых образцов в градусах цветности по Pt-Co шкале цветности определялась фотометрическим методом.

Эффективность очистки от взвешенных веществ в процентах определялась как отношение содержания взвешенных веществ в очищенной пробе к содержанию взвешенных веществ в исходном стоке. Эффективность снижения цветности в процентах определялась как отношение оптической плотности очищенного образца к оптической плотности исходного стока.

Полученные экспериментальные данные обрабатывались с помощью электронных таблиц на программном обеспечении MS Office Excel.

Исследования влияния рН среды на коагуляцию сточных вод.

Сернокислородное железо

Изменение эффективности очистки сточных вод от взвешенных веществ в зависимости от рН среды с применением сернокислородного железа приведено на рис. 1. На приведенном графике видно, как с увеличением рН от 1,9 до 4 происходит стремительное возрастание эффективности с 32 до 85 %. При увеличении рН до 4,5 – 5,5 кривая эффективности достигает своего максимума – эффективности 85–89 %. Последующее подкисление среды приводит к постепенному ухудшению качества очистки: так при рН = 7,2 эффективность очистки составила 81 %, при рН = 8,5 – 73%, а при рН = 10,9 – снизилась до 57%.

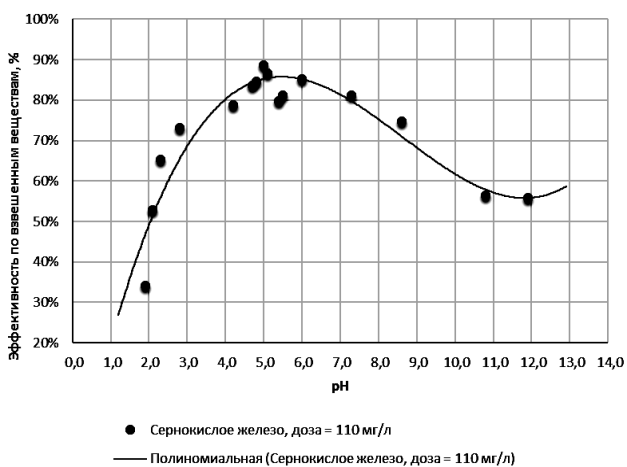


Рисунок 1 – Эффективность удаления взвешенных веществ с применением коагулянта сернокислородное железо с различными дозами реагента и рН среды

Аналогичные зависимости прослеживаются и на кривой изменения цветности очищенной пробы см. рис. 2. Наименьшая цветность очищенной пробы достигается при 4,5 – 6 и ухудшается при смещении рН как в кислотную так и щелочную среду.

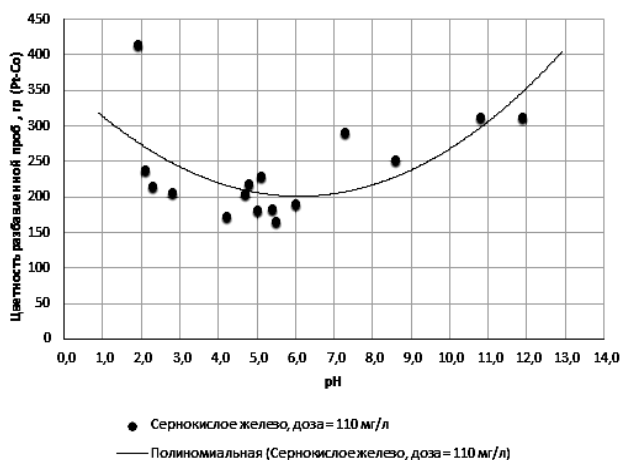


Рисунок 2 – Цветность очищенной пробы (1:20) с применением коагулянта сернокислородное железо при разных значениях рН среды

Полиоксихлорид алюминия

Изменение эффективности очистки сточных вод от взвешенных веществ в зависимости от рН среды с применением полиоксихлорида алюминия приведено на рис. 3. Как видно из графика, увеличение рН с 2 до 4 практически не изменяют эффективность очистки – 55 %. При этом повышение рН среды с 4 до 5 приводит к стремительному возрастанию эффективности с 55 до 80 %. Последующее увеличение рН постепенно улучшает качество очистки и достигаем максимального значения 91 % при рН = 6. Дальнейшее подщелачивание среды до 8 постепенно снижает эффективность очистки до 86÷88 %. Последующее увеличение рН приводит к резкому снижению эффективности – так при рН = 9 эффективность составила 80%, при 10–70 %, а при рН = 12 – 40 %.

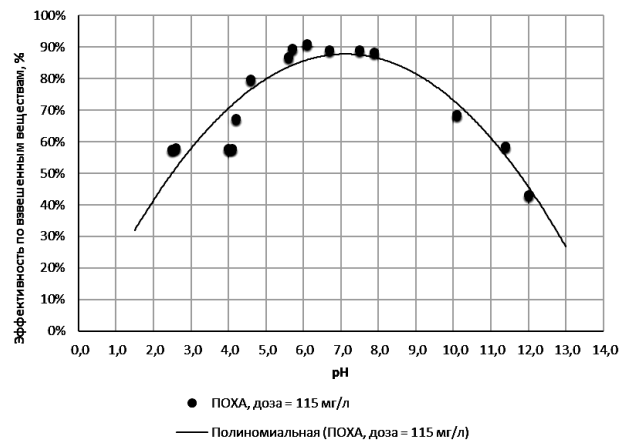


Рисунок 3 – Эффективность удаления взвешенных веществ с применением коагулянта полиоксихлорид алюминия с различными дозами реагента и рН среды

Результаты изменения цветности очищенной пробы при разных рН среды с применением коагулянта ПОХА приведены на рис. 4.

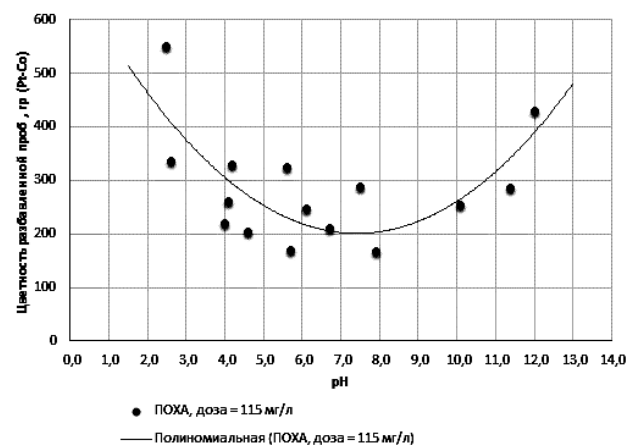


Рисунок 4 – Цветность очищенной пробы (1:20) с применением коагулянта полиоксихлорид алюминия при разных значениях рН среды

На графике видно, что наименьшая цветность пробы получается при рН среды от 4 до 8, смещение кислотно-щелочного баланса как к кислотной, так и к щелочной среде приводит повышению цветности

очищенной воды. Так при pH 4÷8 значение цветности находилось в диапазоне 180 ÷ 240 град (Pt-Co), при смещении баланса в кислотную среду цветность возросла до 300–550 град (Pt-Co). Аналогичное ухудшение наблюдается и при подщелачивании среды.

Хлорное железо

Изменение эффективности очистки сточных вод от взвешенных веществ в зависимости от pH среды с применением хлорного железа приведено на рис. 3. Повышение pH среды с 1,5 до 4 приводит к стремительному повышению эффективности извлечения взвесей. При pH 1,5 эффективность очистки, приблизительно равна 30–35%, а при pH = 2 уже 45–50 %. Последующее увеличение pH до 5 постепенно повышает эффективность до 75–80 % и достигает своего максимума в диапазоне от 5 до 6. При этом эффективность достигает значений 90 %. Последующее подщелачивание среды снижает эффективность и при pH = 11 она составляет 50 %.

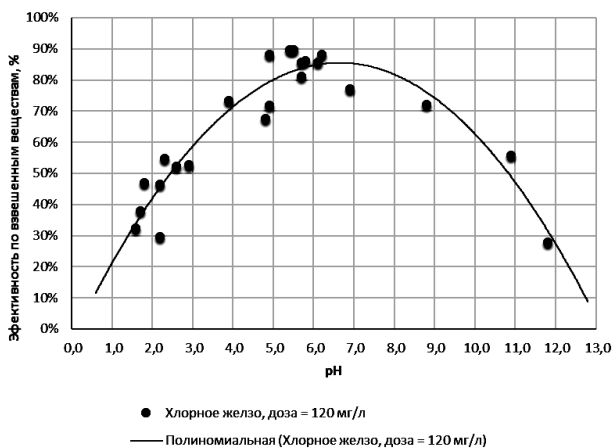


Рисунок 5 – Эффективность удаления взвешенных веществ с применением коагулянта хлорное железо с различными дозами реагента и pH среды.

График изменения цветности очищенной пробы с применением хлорного железа при разных pH приведен на рис. 6.

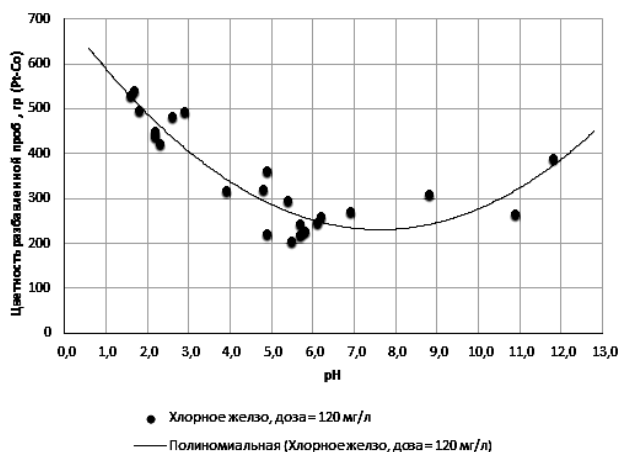


Рисунок 6 – Цветность очищенной пробы (1:20) с применением коагулянта хлорное железо при различных значениях pH среды

Так же как и графика эффективности по взвешенным веществам, эстремум находится в диапазоне pH = 5 ÷ 6. При этом снижение pH значительно быстрее повышает цветность пробы, в то время как увеличение pH, вплоть до 12 не дает такого стремительного ухудшения качества очистки.

На основании изложенного выше материала можно сделать заключение, что для коагулянта сернокислого железа наиболее оптимальным pH для данного типа стоков является диапазон pH от 5 до 6. Для коагулянта ПОХА оптимальный диапазон pH = 5,5 ÷ 7, для хлорного железа pH = 5 ÷ 6. В этих диапазонах были достигнуты наиболее высокие показатели качества очистки стока, отклонение от них приводит к снижению качества очистки.

Исследования влияния дозы коагулянта на эффективность очистки сточных вод.

График изменения эффективности очистки сточных от взвешенных веществ в зависимости от дозы сульфата железа приведены на рис. 7.

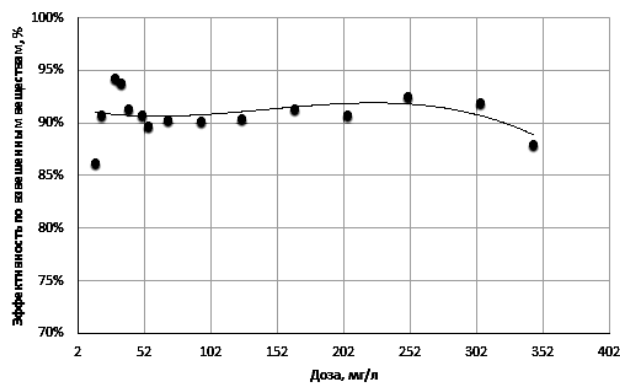


Рисунок 7 – Эффективность удаления взвешенных веществ с применением коагулянта сернокислого железа с различными дозами реагента при pH (5÷6)

При низкой дозе коагулянта (15 мг/л) эффективность очистки составила 86 %, последующее увеличение дозы реагента резко повышает эффективность очистки. Повышение эффективности достигает своего максимального значения при дозе 30÷40 мг/л. Последующее увеличение дозы несколько снижает эффективность очистки, при дозе 50 мг/л эффективность снижается до 90 % и остается практически не измененной с последующим увеличением дозы коагулянта.

Результаты исследования влияния дозы сернокислого железа на эффективность очистки по взвешенным веществам приведены на рис. 8.

При дозе коагулянта 20 мг/л эффективность составила 80 %, последующее увеличение дозы коагулянта повышает эффективность очистки. При дозе 30 мг/л, она составил 83 %, а при 40 мг/л уже 92 %. При этом последующее увеличение дозы, вплоть до 370 мг/л, не улучшает качество очистки.

Изменение эффективности очистки сточных вод от взвешенных веществ с применением ПОХА приведены на рис. 9.

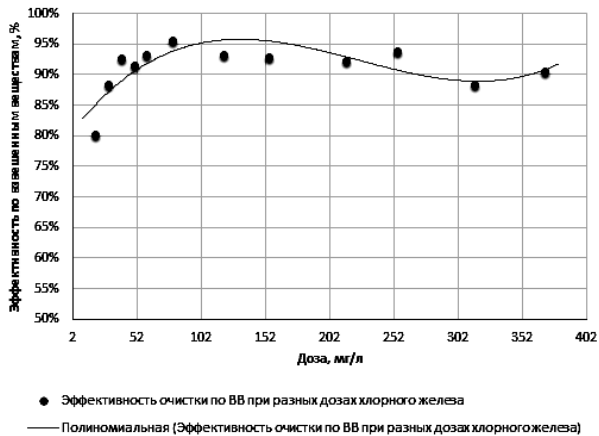


Рисунок 8 – Эффективность удаления взвешенных веществ с применением коагулянта хлорное железо с различными дозами реагента при pH (5÷6)

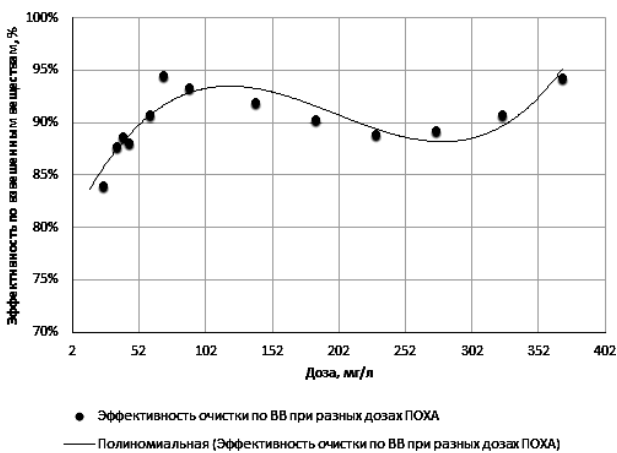


Рисунок 9 – Эффективность удаления взвешенных веществ с применением коагулянта полиоксихлорид алюминия с различными дозами реагента при pH (5,5÷7)

При дозе коагулянта 25 мг/л эффективность очистки составила 83 %, при последующем увеличении дозы до 70 мг/л эффективность постоянно увеличивалась и достигла значения 95 %. При последующем повышении дозы эффективность несколько снизилась – до 90 % при дозе 185 мг/л. При последующем увеличении дозы коагулянта эффективность постепенно начала повышаться до значений 94–95 %.

Изменение цветности очищенной пробы с применением сульфата железа показано на рис. 10. Увеличение дозы коагулянта с 15 мг/л до 30 мг/л снижает цветность очищенной пробы со 180 град до 100 град. Последующее повышение дозы до 54 мг/л не влечет за собой увеличение цветности. При последующем повышении дозы реагента цветность постепенно возрастает.

Кривая изменения цветности очищенной пробы от доза хлорного жереза приведена на рис. 11.

Как видно из приведенного графика, наименьшая цветность очищенной пробы была зафиксированна при дозе коагулянта 40 мг/л и составили 130 град. Уменьшение дозы реагента до 20 мг/л приводит к увеличению цветности до 270 град. При этом увеличение дозы вплоть до 370 мг/л не приводит к

значительному изменению цветности – она остается в пределах 150÷190 град.

На рис. 12 приведена кривая изменения цветности в зависимости от дозы полиоксихлорида алюминия. Из данных приведенных на графике видно, что цветность очищенной пробы в широком диапазоне дозы коагулянта 35÷370 мг/л, цветность остается практически неизменной и нлежит в диапазоне от 110 до 165 град. И лишь при малых дозах коагулянта (менее 35 мг/л) снижается и достигает значения 225 град при дозе 15 мг/л.

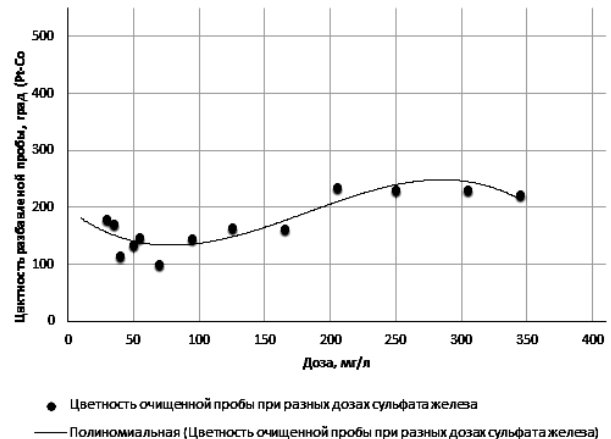


Рисунок 10 – Цветность очищенной пробы (1:20) с применением коагулянта сернокислое железо при разных дозах реагента при pH (5÷6)

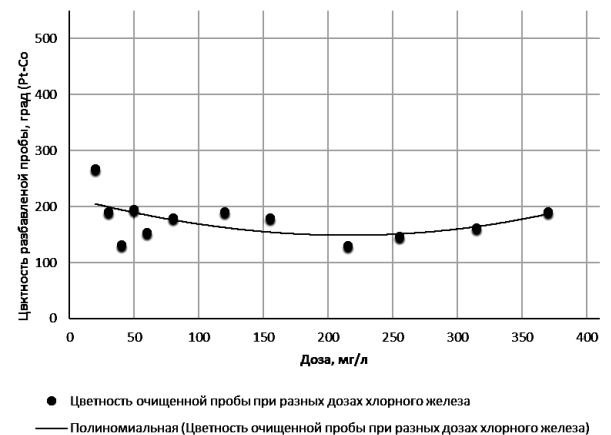


Рисунок 11 – Цветность очищенной пробы (1:20) с применением коагулянта хлорное железо при разных дозах реагента при pH (5÷6)

Обсуждение результатов исследования влияния pH среды и дозы реагентов на процесс коагуляции сточных вод. Полученные результаты по определению рациональных доз коагулянтов и pH стоков приведены в табл. 2.

Как видно из приведенной таблицы для всех исследованных типов коагулянтов наиболее высокая эффективность очистки достигается в слабкокислых условиях среды с pH в интервале 5÷7. Стоит отметить, что у обоих коагулянтов на основе солей железе рабочий диапазон pH одинаков, однако порог коагуляции у сульфата железа ниже. А формы кривых эффективности очистки от взвешенных веществ значи-

тельно различаться: у сульфата железа при достижении порога коагуляции (30 мг/л) наблюдается максимальная эффективность $\approx 95\%$, при последующем увеличении дозы эффективность снижается до $\approx 90\%$. При применении же хлорного железа максимальная эффективность (95 %) достигается при дозе 40 мг/л и с последующим увеличением дозы реагента остается практически не измененной. Данный фак немаловажен при выборе типа реагента – как изменится эффективность очистки при отклонении от технологически оптимальных параметров, что в условиях реального стока бывает весьма часто.

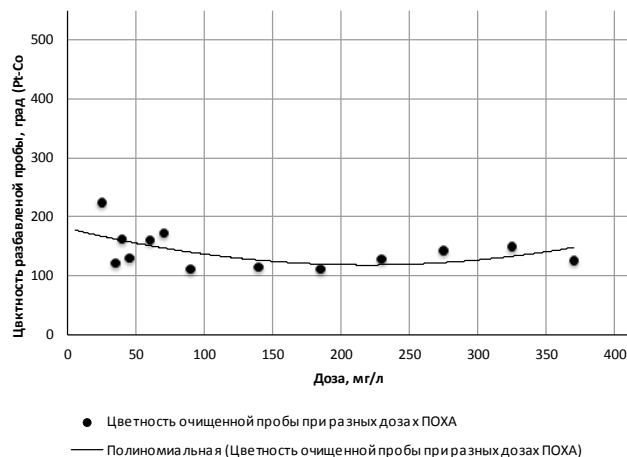


Рисунок 12 – Цветность очищенной пробы (1:20) с применением коагулянта полиоксихлорид алюминия при разных дозах реагента при pH (5,5÷7)

Таблица 2 – Оптимальные значения pH стоков и дозы коагулянтов

Коагулянт	Оптимальный pH	Доза коагулянта, мг/л
Сульфат железа	5÷6	30
Хлорное железо	5÷6	40
Полиоксихлорид алюминия	5,5÷7	60

При применении полиоксихлорида алюминия диапазон значений pH более широкий, чем при применении железосодержащих коагулянтов, однако остается заметный желто-розовый окрас очищенной пробы. Кривая эффективности очистки от взвешенных веществ аналогична полученной с применением сернокислого железа: с экстремумом на пороге коагуляции и последующим снижением эффективности. Отличием является то, что при применении ПОХА эффективность очистки с повышением дозы коагулянта эффективность очистки вновь возрастает, в отличие от сернокислого железа. Так максимальная эффективность очистки (95 %) достигается при дозе коагулянта в 70 мг/л и затем 370 мг/л. Аналогичные колебания происходят и с цветностью очищенной пробы.

Полученные результаты могут быть использованы при проектировании новых локальных очистных сооружений предприятий пищевой промышленности

со схожей выпускаемой продукцией. Так же, материалы, изложенные в данной работе, могут быть применены при модернизации и технологической наладке существующих очистных, состав стоков которых близок к исследованному в данной работе. Важным направлением продолжения исследований является выявление факторов, значимо влияющих на технологический режим физико-химической очистки сбросных жидкостей, и количественная оценка этого влияния.

Выводы.

1. Рациональными диапазонами pH среды для протекания процесса коагуляции являются: 5÷6 для сульфата железа и хлорида железа; 5,5÷7,0 – полиоксихлорида алюминия;

2. Порогом коагуляции является доза коагулянта: 30 мг/л для сульфата железа; 40 мг/л – для хлорида железа; 60 мг/л – полиоксихлорид алюминия;

3. Наиболее предпочтительно применение хлорного железа поскольку: его эффективность максимально высока и достигается в наиболее широких диапазонах доз и pH.

Список литературы

1. Меншутин, Ю.А. Модернизация технологии очистки жиросодержащих сточных вод и образующегося осадка предприятия по переработке мяса птиц [Электронный ресурс] / Ю.А. Меншутин, В.А. Потанина, А.С. Керин, И.А. Богатеев, Е.В. Фомичева, А.П. Сахно, К.А. Керин // Материалы 11-го Международного конгресса «Вода: экология и технология» ЭКВАТЭК-2011. – М.: ЗАО «Фирма СИБИКО Интернэшнл», 2011. – 1 эл. опт. диск (CD-ROM).
2. Nacheva P. Treatment of slaughterhouse wastewater in upflow anaerobic sludge blanket reactor. [Text] / P. Nacheva, M. Pantolja, E. Serrano // Water Science & Technology. 2011. – 63(5). – 878-885.
3. Bustillo -Lecompte C. Combined Anaerobic -Aerobic and UV/H₂O₂ Processes for the Treatment of Synthetic Slaughterhouse Wastewater [Text] / C. Bustillo -Lecompte, M. Mehrvar, E. Quiñones - Bolaños. // Journal of Environmental Science and Health. – 2013. – №48. – С. 1122-1135.
4. Sugito. The effect of BOD remove influent to remove pollutant load in waste water of chicken slaughterhouse [Text] / Sugito, K. Diah. // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2016. – №11. – С. 3519 – 3524.
5. Dabhi M. Physicochemical treatment of dairy plant wastewater using ferrous sulfate and ferric chloride coagulants [Text] / M. Dabhi. // International Journal of Basic and Applied Chemical Sciences. – 2013 – 4(3) – С. 9 – 14.
6. Гарзанов А. Л. Эффективные технологии очистки сточных вод при убое скота и птицы [Текст] / А. Л. Гарзанов, А. Б. Лисицын, Н. А. Горбунова, О. И. Ситникова, Т. М. Гиро // Журнал Мясная продукция. – 2016 – №11 – С. 28 – 30.
7. Adam J Dassey. Evaluating coagulation pretreatment on poultry processing wastewater for dissolved air flotation [Text] / Dassey Adam J, S. Chandra // Journal of environmental science and health – 2012. DOI:10.1080/10934529.2012.695946.
8. Boughou N., Majdy I., Cherkaoui E., Khamar M., Nounah A. (2018). Effect of pH and time on the treatment by coagulation from slaughterhouse of the city of Rabat. MATEC Web of Conferences.
9. Loloie M., Alidadi H., Nekonam G., Kor Y. (2011). Study of the coagulation process in wastewater treatment of dairy industries. International Journal of Environmental Health Engineering, September-October vol.2, 17 – 21.
10. Makhlay. K. A study of wastewater treatment conditions for the poultry meat processing enterprise [Text] / K. Makhlay, M. Tseitlin, V. Raiko // Eastern-European journal of enterprise technologies - PC "TECHNOLOGY CENTER" – 2018 – 3/10 (93) – с. 15-20.
11. Спиридонова Л. Г. Отработка режимов очистки сточных вод птицефабрики по переработке мяса индеек [Текст] / Л. Г. Спи-

- ридонова. // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. – 2013. – №4. – С. 70–74.
- 12 Ahmad M. Coagulation/adsorption combined treatment of slaughterhouse wastewater [Text] / M. Ahmad, M. Tariq, T. Shafiq, A. Nasir. // Desalination and Water Treatment - DESALIN WATER TREAT. – 2009. – №12. – С. 270 – 275.

References (transliterated)

- Menshutin U. A., Potanina V. A., Kerin A. S., Bogateev I.A., Fomicheva U. V., Sakhno A. P., Kerin K. A. (2011). Modernizatsiya tekhnologii ochistki zhirosoderzha-shchikh stochnykh vod i obrazuyushchegosya osadka predpriyatiya po pererabotke myasa ptits. Materialy 11-go Mezhdunarodnogo kongressa «Voda: ekologiya i tekhnologiya» EKVATEK-2011, 2011.
- Nacheva P., Pantoja M., Serrano E. (2011). Treatment of slaughterhouse wastewater in upflow anaerobic sludge blanket reactor. Water Science & Technology, 63(5), 878 – 885.
- Bustillo -Lecompte C., Mehrvar M., Quiñones -Bolaños E. (2013). Combined Anaerobic – Aerobic and UV/H₂ O₂ Processes for the Treatment of Synthetic Slaughterhouse Wastewater. Journal of Environmental Science and Health, 48, 1122 – 1135.
- Sugito, Diah K.. (2016). The effect of BOD remove influent to remove pollutant load in waste water of chicken slaughterhouse. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 11, 3519 – 3524.
- Dabhi M. (2013). Physicochemical treatment of dairy plant wastewater using ferrous sulfate and ferric chloride coagulants. International Journal of Basic and Applied Chemical Sciences, 4(3), 9 – 14.
- Harzanov A. L., Lysytsin A. B., Horbunova N. A., Sytnyko va O. Y., Hyro T. M. (2016). Effektivnyye tekhnologii ochistki stochnykh vod pri uboe skota i ptitsy. Zhurnal Myasnaya produktsiya, 11, 28 – 30.
- Adam J Dassey, Chandra S. Evaluating coagulation pretreatment on poultry processing wastewater for dissolved air flotation (2012). Journal of environmental science and health, DOI:10.1080/10934529.2012.695946.
- Boughou N., Majdy I., Cherkaoui E., Khamar M., Nounah A. (2018). Effect of pH and time on the treatment by coagulation from slaughterhouse of the city of Rabat. MATEC Web of Conferences.
- Loloei M., Alidadi H., Nekonam G., Kor Y. (2011). Study of the coagulation process in wastewater treatment of dairy industries. International Journal of Environmental Health Engineering, September-October vol.2, 17 – 21.
- Makhlay. K., Tseitlin M., Raiko V. (2018) A study of wastewater treatment conditions for the poultry meat processing enterprise. Eastern-European journal of enterprise technologies, 3/10 (93), 15–20.
- Spiridonova L. G. (2013). Otrabotka rezhimov ochistki stochnykh vod ptitse-fabriki po pererabotke myasa indek. Vestnik SGASU. Gradostroitelstvo i arkhitektura, 4, 70 – 74.
- Ahmad M., Tariq M., Shafiq T., Nasir A. (2009). Coagulation/adsorption combined treatment of slaughterhouse wastewater. Desalination and Water Treatment, 12, 270 – 275.

Надійшла (received) 15.03.19.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Махлай Константин Александрович (Махлай Костянтин Олександрович, Makhlay Konstantyn) – аспірант, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра «Хімічної техніки і промислової екології»; г. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8279-9685>; e-mail: cancermakh@gmail.com.

Цейтлін Мусей Абрамович (Цейтлін Мусій Абрамович, Tseitlin Musii) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра «Хімічної техніки і промислової екології»; г. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2452-7814>; e-mail: michelzeitlin@gmail.com.

Райко Валентина Федорівна (Райко Валентина Федорівна, Valentina Raiko) – кандидат технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра «Хімічної техніки і промислової екології»; г. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5527-1874>; e-mail: raiko.hpi@gmail.com.

Я.М. ГУМНИЦЬКИЙ, В.В. САБАДАШ

ТЕРМОДИНАМІКА, СТАТИКА І КІНЕТИКА СОРБЦІЇ НА ПРИРОДНИХ СОРБЕНТАХ

Досліджено вилучення іонів амонію з розчинів амоній хлориду природним цеолітом – клиноптилолітом Сокирницького родовища з водних розчинів в ізотермічних умовах. Процес адсорбції здійснювали в ізотермічних умовах для температур 288 К, 293 К і 303 К. Досліджено адсорбційну ємність цеоліту щодо іонів амонію в статичних та динамічних умовах в залежності від температури та маси адсорбентів. Експериментальні дані було інтерпретовано ізотермам Ленгмюра та Фрейндліха. Обчислено константи ізотерм та приведено рівняння адсорбційної рівноваги в системі «цеоліт – розчин амоній хлориду». Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра: $a^* = 0,07 \cdot 65,28 \cdot C / (1 - 65,28 \cdot C)$. Коефіцієнт детермінації експериментальних результатів становив $R^2 = 0,9963$. Рівняння ізотерми Фрейндліха: $a^* = 0,29 \cdot C^{1,49}$. Коефіцієнт детермінації експериментальних результатів для даної ізотерми становив $R^2 = 0,9436$. Кінетику адсорбції досліджено в динамічних умовах у апараті з мішалкою за числа обертів $n = 200$ об/хв. Коефіцієнт детермінації для експериментальних результатів кінетики адсорбції становив $R^2 = 0,9044$, що вказує на хорошу відповідність експериментальних даним результатам теоретичних обчислень. Розраховано коефіцієнт ефективного дифузії іонів амонію в порах сорбента $D^* = 2,91714 \cdot 10^{-11}$ м²/с. Значення коефіцієнту дифузії вказує на те, що процес проходить у внутрішньодифузійній області. Досліджено вплив температури на адсорбцію іонів амонію природним цеолітом. Розраховано теплоту адсорбції та зміни термодинамічних параметрів процесу адсорбції. Було обчислено ізобарно-ізотермічний потенціал ΔG_0 , зміну ентальпії $\Delta H_0 = -0,101$ кДж/моль та зміну ентропії $\Delta S_0 = -0,034$ кДж/моль·К за відповідних значень температури. Зміна стандартної вільної енергії Гіббса ΔG_0 змінювалася від $-5,08$ кДж / моль до $-6,72$ кДж / моль. Було встановлено значення константи рівноваги K_c процесу для заданого температурного діапазону. Представлено графічну залежність константи рівноваги процесу від температури процесу адсорбції. Результати термодинамічного аналізу адсорбційної системи вказали на спонтанну та екзотермічну природу процесу.

Ключові слова: адсорбція, термодинаміка, амоній, стічні води.

Я.М. ГУМНИЦЬКИЙ, В.В. САБАДАШ

ТЕРМОДИНАМИКА, СТАТИКА И КИНЕТИКА СОРБЦИИ НА ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТАХ

Исследован процесс извлечения ионов аммония из растворов аммоний хлорида природным цеолитом - клиноптилолитом Сокирницького месторождения из водных растворов в изотермических условиях. Процесс адсорбции осуществляли в изотермических условиях для температур 288 К, 293 К и 303 К. Исследована адсорбционная емкость цеолита относительно ионов аммония в статических и динамических условиях в зависимости от температуры и массы адсорбента. Экспериментальные данные были интерпретированы изотермам Ленгмюра и Фрейндлиха. Вычислены константы изотерм и приведены уравнения адсорбционного равновесия в системе «цеолит - раствор аммония хлорида». Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра: $a^* = 0,07 \cdot 65,28 \cdot C / (1 - 65,28 \cdot C)$. Коэффициент детерминации экспериментальных результатов составил $R^2 = 0,9963$. Уравнение изотермы Фрейндлиха: $a^* = 0,29 \cdot C^{1,49}$. Коэффициент детерминации экспериментальных результатов для данной изотермы составил $R^2 = 0,9436$. Кинетика адсорбции исследована в динамических условиях в аппарате с мешалкой при числе оборотов $n = 200$ об/мин. Коэффициент детерминации для экспериментальных результатов кинетики адсорбции составил $R^2 = 0,9044$, что указывает на хорошее соответствие экспериментальных данных результатам теоретических исчислений. Рассчитан коэффициент эффективной диффузии ионов аммония в порах сорбента $D^* = 2,91714 \cdot 10^{-11}$ м²/с. Значение коэффициента диффузии указывает на то, что процесс проходит во внутридиффузионной области. Исследовано влияние температуры на адсорбцию ионов аммония природным цеолитом. Рассчитаны теплота адсорбции и термодинамические параметры процесса адсорбции. Были вычислены изобарно-изотермический потенциал ΔG_0 , изменение энтальпии $\Delta H_0 = -0,101$ кДж/моль и изменение энтропии $\Delta S_0 = -0,034$ кДж/Моль·К при соответствующих значений температуры. Изменение стандартной свободной энергии Гиббса ΔG_0 менялась от $-5,08$ кДж/моль в $-6,72$ кДж/моль. Было установлено значение константы равновесия K_c процесса для заданного температурного диапазона. Представлена графическая зависимость константы равновесия процесса от температуры процесса адсорбции. Результаты термодинамического анализа адсорбционной системы указали на спонтанную и экзотермическую природу процесса.

Ключевые слова: адсорбция, термодинамика, аммоний, сточные воды.

J.A.M. GUMNITSKY, V.V. SABADASH

THERMODYNAMICS, STATIC AND KINETICS OF SORPTION ON NATURAL SORBENTS

The removal of ammonium ions from solutions of ammonium chloride by natural zeolite - clinoptilolite of Sokirnytsya deposit from aqueous solutions under isothermal conditions has been investigated. The adsorption process was carried out in isothermal conditions for temperatures of 288 K, 293 K and 303 K. The adsorption capacity of zeolite in relation to ammonium ions was studied in static and dynamic conditions, depending on the temperature and mass of adsorbents. Experimental data were interpreted to the isotherms of Langmuir and Freundlich. The constants of isotherms were calculated and the equation of adsorption equilibrium of the system «zeolite- a solution of ammonium chloride» was given. The equation for the Langmuir adsorption isotherm: $a^* = 0,07 \cdot 65,28 \cdot C / (1 - 65,28 \cdot C)$. The determination coefficient of the experimental results was $R^2 = 0,9963$. Freundlich's isothermal equation: $a^* = 0,29 \cdot C^{1,49}$. The determination coefficient of the experimental results for this isotherm was $R^2 = 0,9436$. The kinetics of adsorption has been studied under dynamic conditions in an apparatus with a stirrer at revolutions of $n = 200$ rpm. The determination coefficient for the experimental results of adsorption kinetics was $R^2 = 0,9044$, which indicates that the experimental results of theoretical calculations were well-matched. The coefficient of effective diffusion of ammonium ions in pores of the sorbent $D^* = 2,91714 \cdot 10^{-11}$ m²/s were calculated. The value of the diffusion coefficient indicates that the process takes place in the intradiffusion region. The influence of temperature on the adsorption of ammonium ions by natural zeolite has been investigated. The heat of adsorption and changes in the thermodynamic parameters of the adsorption process were calculated. The isobaric isothermal potential ΔG_0 , enthalpy change $\Delta H_0 = -0,101$ kJ/mol and entropy change $\Delta S_0 = -0,034$ kJ/mole·K for the corresponding temperature values were calculated. The change in the standard Gibbs free energy ΔG_0 varied from $-5,08$ kJ/mol to $-6,72$ kJ/mole. The value of the equilibrium constants K_c of the process for the given temperature range was established. Graphical dependence of the constant of the equilibrium of the process on the temperature of the adsorption process was presented. The results of the thermodynamic analysis of the adsorption system indicated the spontaneous and exothermic nature of the process.

Keywords: adsorption, thermodynamics, ammonium, waste.

Вступ. Надходження амонію у навколишнє середовище може стати серйозною загрозою для водних об'єктів. Мета даного дослідження полягає в дослідженні поглинання NH_4^+ з водних розчинів природним цеолітом. На процес адсорбції мають вплив ряд факторів, зокрема температура [1,2]. Тому важливим моментом є дослідження термодинаміки процесу адсорбції.

В попередніх публікаціях представлено експериментальні дослідження адсорбції іонів важких металів у статичних умовах. Встановлено теоретичні передумови механізму сорбційного вилучення іонів амонію з досліджуваного розчину природним цеолітом. Обґрунтовано термодинаміку адсорбції амонію на силікагелі та Al_2O_3 [4,5]. Розраховано термодинамічні параметри адсорбційних систем. Встановлено, що адсорбція хлориду амонію на природному цеоліті є екзотермічним і спонтанним процесом [6]. Представлено розрахунки термодинамічних параметрів, включаючи зміну ентальпії (ΔH_0), ентропії (ΔS_0) та стандартної вільної енергії Гіббса (ΔG_0) [7].

Мета роботи дослідити вплив температури ізотерми адсорбції NH_4^+ в статичних та динамічних умовах. Розрахувати теплоту адсорбції та зміни термодинамічних параметрів процесу адсорбції.

Основний матеріал. Для досліджень застосовували природний цеоліт Сокирницького родовища з середнім розміром зерен 2–3 мм. Модельний розчин амоній хлориду. Початкова концентрація розчину становила ($C = 0.1\text{--}1$ г/л). Концентрацію NH_4^+ в розчинах визначали за фотометричним методом. Кінетику адсорбції амонію досліджували в апараті з мішалкою активаторного типу. На контролері мішалки встановлювали задану частоту обертання $v=200$ об/хв. Через кожні 50 хв з контейнера відбирали пробу розчину, який аналізували на вміст йонів NH_4^+ на фотоелектроколориметрі за відомою методикою [3,8].

Сорбція сполук амонію в статичних умовах на клиноптилоліті Сокирницького родовища

Для визначення адсорбційної ємності сорбентів щодо амонію проводили експериментальні дослідження відповідно до [3].

Рівняння Ленгмюра матиме вигляд:

$$a^* = 0,07 \cdot \frac{65,28C}{1 + 65,28C}$$

Рівняння Фрейндліха матиме вигляд:

$$a^* = 0,29C^{1,49}$$

Таким чином, адсорбція амонію на цеоліті йде за механізмом мономолекулярної адсорбції і добре описується обидвома типами ізотерм.

Експериментальне дослідження кінетики адсорбції NH_4^+ . Проведені дослідження показали, що процес адсорбції проходить у внутрішньодифузійній області, про що свідчить встановлення рівноваги процесу до досягнення рівноважного значення a_{∞} . Експериментальні дані представлені на рис. 3.

За математичною моделлю [4,5] розраховуємо коефіцієнт внутрішньої дифузії $D^*=2,91714 \cdot 10^{-11}$ м²/с.

Термодинаміка адсорбції іонів амонію

Щоб визначити закономірності взаємодії водного розчину хлориду амонію з поверхнею сорбента, нами обчислено зміну стандартної енергії Гіббса [6,9].

$$\Delta G_0^{298} = \Delta H_0^{298} - T \Delta S_0^{298} \quad \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (3.1)$$

де ΔG_0^{298} – зміна енергії Гіббса, Дж/(моль);

ΔS_0^{298} – зміна ентропії, Дж/(моль·К);

ΔH_0^{298} – зміна ентальпії, Дж/(моль);

T – абсолютна температура, К.

Стан рівноваги термодинамічної системи обумовлено співвідношенням ентропійного та ентальпійного факторів. При значенні температури $T = dH / dS$ система буде перебувати у стані рівноваги [10].

Оскільки ентропія є функцією стану системи, її зміна в результаті хімічної реакції дорівнює різниці в ентропії утворення продуктів реакції $\Delta S_{\text{п.р.}}$ та вихідних речовин $\Delta S_{\text{вих.}}$:

$$\Delta S_0^{298} = \sum \Delta S_0^{298} \text{ п.р.} - \sum \Delta S_0^{298} \text{ вих.}, \quad \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (3.2)$$

Згідно закону Гесса тепловий ефект реакції може бути визначено:

$$\Delta H_0^{298} = \sum \Delta H_0^{298} \text{ п.р.} - \sum \Delta H_0^{298} \text{ с.}, \quad \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (3.3)$$

У стандартних умовах ($T = 298$ К) зміна енергії Гіббса також залежить від співвідношення ентальпійного та ентропійного факторів [10].

Термодинамічні параметри, такі як зміни стандартної вільної енергії (ΔG_0), ентальпії (ΔH_0) та ентропії (ΔS_0), були розраховані з використанням наступних рівнянь [11,12]:

$$K_c = \frac{a^* \rho_{\text{адс}}}{C} \quad (3.4)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (3.5)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.6)$$

де K_c – константа рівноваги;

a^* – кількість адсорбату на адсорбенті на 1 г цеоліту розчину при рівновазі (г/г_{адс.});

$\rho_{\text{адс}}$ – густина адсорбента, кг/м³;

C – рівноважна концентрація іонів амонію в розчині (г / дм³);

T – температура розчину (К);

R – універсальна газова константа,

$R = 8,314$ Дж/моль К.

Проведено дослідження щодо адсорбції іонів амонію на природному цеоліті за різних температур. Адсорбційна здатність сорбента щодо іонів амонію зменшується з підвищенням температури. Ізотерми адсорбції за різних температур; 288, 293 і 303 К наведено на рис. 4.

Для обчислення значення термодинамічних параметрів іонообмінного процесу визначали рівноважну концентрацію іонів амонію в досліджуваному розчині за різних температур: 15, 20 та 25 °С. Константу рівноваги представляли як відношення кількості компонента в сорбенті та у адсорбаті, згідно закону діючих мас.

Обговорення результатів. ΔH_0 та ΔS_0 були розраховані графічно з залежності $\ln K_C = f(1/T)$ (рис. 5). $\Delta H_0 / R = \text{tga}$, а $\Delta S_0 / R$ відповідає значенню $\ln K_C$

при $T \rightarrow \infty$.

Розрахункові значення параметрів K_C , ΔG_0 , ΔH_0 та ΔS_0 представлені у таблиці 1.

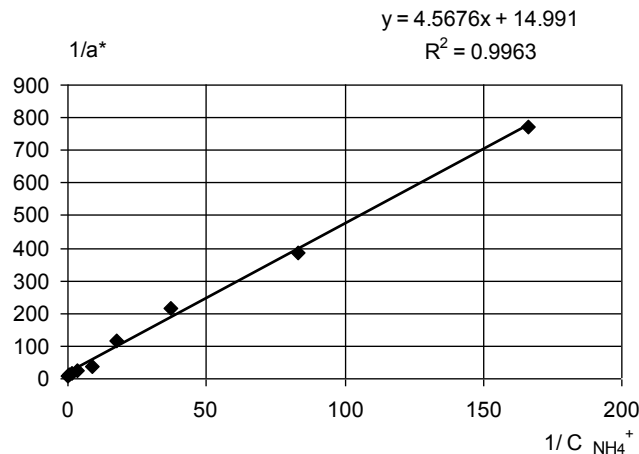


Рисунок 1 – Інтерпретація експериментальних даних ізотермі Ленгмюра

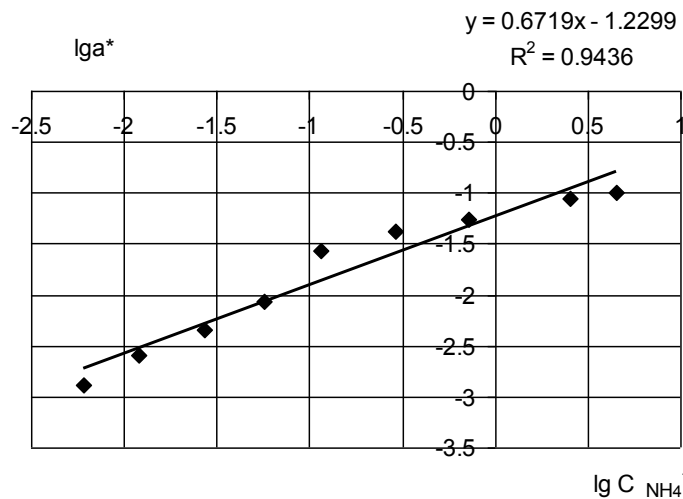


Рисунок 2 – Інтерпретація експериментальних даних ізотермі Фрейндліха

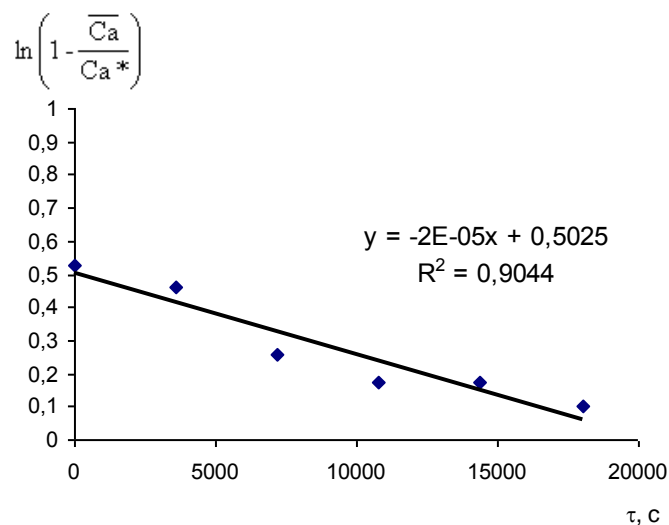


Рисунок 3 – Кінетика поглинання NH_4^+ з модельних розчинів

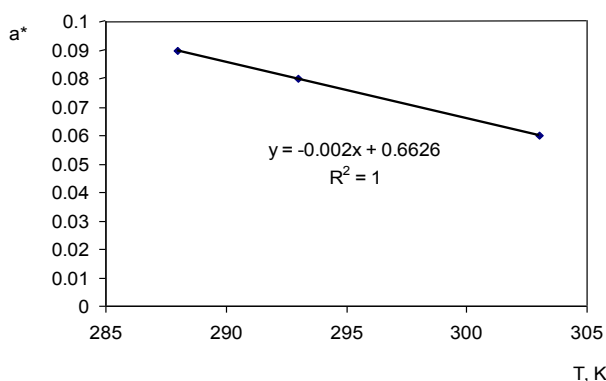


Рисунок 4 – Вплив температури на адсорбцію іонів NH_4^+ на цеоліті

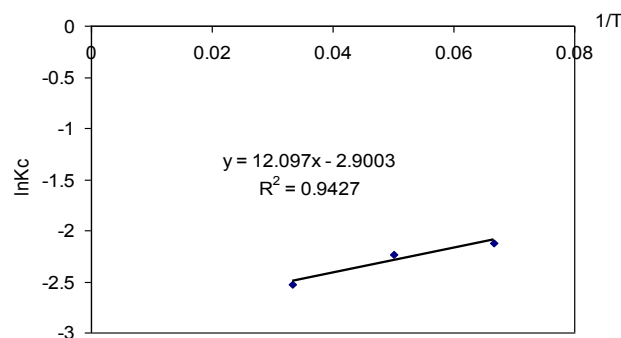


Рисунок 5 – Залежність константи рівноваги (K_c) від температури процесу адсорбції

Таблиця 1 – Зміна термодинамічних параметрів процесу адсорбції з температурою

T, K	$1/T$	a^* , г/г.адс	K_c	$\ln K_c$	ΔG_0 , кДж/моль	ΔS_0 , кДж/моль·К	ΔH_0 , кДж/моль
288	0.06	0.09	0.11	-2.12	-5.08	-0.034	-0.101
293	0.05	0.08	0.106	-2.23	-5.45		
303	0.033	0.06	0.08	-2.52	-6.36		

Зміна стандартної вільної енергії ΔG_0 з негативними значеннями для -5.08, -5.45 та -6.72 кДж / моль у досліджуваному діапазоні температур свідчить про те, що процес адсорбції у вказаних умовах самовільний. Крім того, враховуючи те, що $-20 \text{ кДж/моль} < \Delta G_0 < 0 \text{ кДж/моль}$, процес адсорбції іонів амонію цеолітом проходить за механізмом фізичної адсорбції.

Висновки. Досліджено поглинання іонів амонію в статичних та динамічних умовах. Розраховани коефіцієнт дифузії іонів амонію в порах сорбенту. Враховуючи значення коефіцієнту дифузії можна зробити висновок, що процес адсорбції протікає у внутрішньодифузійній області. Результати досліджень впливу температури на процес адсорбції вказують, що процес є екзотермічним та спонтанним. Значення теплового ефекту та ізобарно-ізотермічного потенціалу процесу адсорбції іонів амонію природним цеолітом вказують на іонообмінний процес та фізичну адсорбцію.

Список літератури

1. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. / [H. Zheng, L. Han, H. Ma та ін.]. // Journal of hazardous materials. – 2008. – №158. – С. 577–584.
2. Arbuznikov A. Relationships between the structure of a zeolite and its adsorption properties / A. Arbuznikov, V. Vasilyev, A. Goursot. // Surface Science. – 1998. – №397. – С. 395–405.
3. Tomazović B. The properties of the NH_4 -clinoptilolite. Part 1 / B. Tomazović, T. Čeranić, G. Sijarić. // Zeolites. – 1996. – №16/4. – P. 301–308.
4. Water Sorption Purification from Ammonium Pollution / [M. Malovanyu, G. Sakalova, N. Chornomaz and others] // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7. – N. 3. – P. 355–358.
5. Строение и диффузионная подвижность внекаркасной подсистемы гидратированных аммонийных формах цеолитов клиноптилолита и шабазита / Н.К. Мороз, Ю.В. Сереткин, И.С. Афанасьев, В.В. Бакакин // Журн. структур. химии. –2002,- Том 4. – С. 642 – 648.

6. Ammonia removal by use of clinoptilolite / S.E. Jorgensen, O. Libor, K. Lea Graber and K. Barkacs // Water Research. – 1976. – № 10. – p. 213–224.
7. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. / [H. Zheng, L. Han, H. Ma та ін.]. // Journal of hazardous materials. – 2008. – №158. – P. 577–584.
8. Гумницький Я.М. Внешнедиффузионная кинетика адсорбции ионов аммония в присутствии других ионов. /Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш, О.В. Мацуська//Восточно-европейский журнал передовых технологий.- 2013.-№2/6 (62).- С.30-34.
9. Tychengulova A. Molecular dynamics simulation of thermodynamic and transport properties of H-bonded low-temperature substances / A. Tychengulova, A. Aldiyarov, A. Drobyshev // Физика низких температур. - 2015. - Т. 41, № 6. – С. 582–587.
10. An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: kinetics, isotherms, and thermodynamics. / [A. Alshameri, C. Yan, Y. Al-Ani та ін.]. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2014. – №45(2). – С. 554–564.
11. Chattoray D. K. Thermodynamica of adsorption on interphases /D.K. Chattoray // PINSА. – 2001. – №6. – С. 663–685.
12. Sabadash V. Thermodynamics of (NH_4^+) cation adsorption under static conditions. / V. Sabadash, J. Gumnitsky, O. Lyuta, I. Pochapska// Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Volume 12, number 2. – P. 143–146.

References (transliterated)

1. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. / [H. Zheng, L. Han, H. Ma та ін.]. // Journal of hazardous materials. – 2008. – №158. – С. 577–584.
2. Arbuznikov A. Relationships between the structure of a zeolite and its adsorption properties / A. Arbuznikov, V. Vasilyev, A. Goursot. // Surface Science. – 1998. – №397. – С. 395–405.
3. Tomazović B. The properties of the NH_4 -clinoptilolite. Part 1 / B. Tomazović, T. Čeranić, G. Sijarić. // Zeolites. – 1996. – №16/4. – P. 301–308.
4. Water Sorption Purification from Ammonium Pollution / [M. Malovanyu, G. Sakalova, N. Chornomaz and others] // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7. – N. 3. – P. 355–358.
5. Stroyeniye i diffuzionnaya podvizhnost' vnekarkasnoy podsystemy vgidratirovannykh ammoniynykh formakh tseolitiv klinoptilolita i shabazita / N.K. Moroz, YU.V. Seretkin, I.S. Afanas'yev, V.V. Bakakin // Zhurn. struktur. khimii. –2002,- Tom, -№ 4.-S. 642 – 648.

6. Ammonia removal by use of clinoptilolite / S.E. Jorgensen, O. Libor, K. Lea Graber and K. Barkacs // Water Research. – 1976. – № 10. – p. 213-224.
7. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. / [H. Zheng, L. Han, H. Ma та ін.]. // Journal of hazardous materials. – 2008. – №158. – P. 577–584.
8. Gumnitskiy YA.M. Vneshnediffuzionnaya kinetika adsorbtsii ionov ammoniya v prisutstvii drugih ionov. /YA.M. Gumnitskiy, V.V. Sabadash, O.V. Matsus'ka//Vostochno-yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy. – 2013. – №2/6 (62). – S.30–34.
9. Tychengulova A. Molecular dynamics simulation of thermodynamic and transport properties of H-bonded low-temperature substances / A. Tychengulova, A. Aldiyarov, A. Drobyshv // Фізика низких температур. – 2015. – Т. 41, № 6. – С. 582–587.
10. An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: kinetics, isotherms, and thermodynamics. / [A. Alshameri, C. Yan, Y. Al-Ani та ін.]. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2014. – №45(2). – С. 554–564.
11. Chatteray D. K. Thermodynamica of adsorption on interphases /D.K. Chatteray // PINSА. – 2001. – №6. – С. 663–685.
12. abadash V. Thermodynamics of (NH₄⁺) cation adsorption under static conditions. / V. Sabadash, J. Gumnitsky, O. Lyuta, I. Pochapska// Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Volume 12, number 2. – P. 143–146.

Надійшла (received) 10.03.19.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Гумницький Ярослав Михайлович (Гумницький Ярослав Михайлович, Gumnitsky Jaroslav) – доктор технічних наук, професор кафедри екології та збалансованого природокористування. Національний університет «Львівська політехніка»; Львів, Україна; E-mail: jgumnitsky@ukr.net ORCID 0000 0003 0464 9782.

Сабаш Віра Василівна (Сабаш Вера Васильевна, Sabadash Vira) – кандидат технічних наук, доцент кафедри екології та збалансованого природокористування. Національний університет «Львівська політехніка»; Львів, Україна; Тел. 0972134381 E-mail: virasabadash@gmail.com ORCID 0000 0002 6091 4053.

О. О. АНДРУЩЕНКО, О. І. ПИЛИПЕНКО

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ ТОНКИХ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНО-ЗАБАРВЛЕНИХ ОКСИДНИХ ПЛІВОК НА СПЛАВІ Ti_6Al_4V В СУЛЬФАТНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ

Вступ. Оксидування титанових імплантатів використовуються для надання поверхні властивостей біологічної сумісності і маркування виробів медичного призначення. Штучно сформовані оксидні плівки мають певну товщину і однорідність хімічного складу. Електрохімічне оксидування дозволяє одержати плівки заданої товщини на виробах будь-якої конфігурації, використовуючи просте обладнання. Властивості оксидних покриттів, а саме – товщина і структура оксидного шару, визначаються типом електроліту оксидування і режимом окиснення сплаву. **Мета роботи** – дослідження впливу режиму процесу на електрохімічне окиснення сплаву Ti_6Al_4V у сульфатних електролітах. **Матеріали та методи дослідження.** Динаміку формування оксидних плівок у сульфатному електроліті досліджували шляхом аналізу формувальних залежностей $U = f(\tau)$, одержаних при окисненні титанового сплаву у гальваностатичному режимі, використовуючи послідовну схему з джерелом живлення Б5-47 та мультиметром Keithley-2000. **Результати.** Характер формувальних залежностей сплаву залежить від густини струму оксидування. За $j_a < 0,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ суцільні оксидні плівки не утворюються і задане значення напруги не досягається. За $j_a > 0,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ на поверхні сплаву утворюються інтерференційно-забарвлені оксидні плівки. Гранична товщина плівки визначається заданою величиною напруги і не залежить від інших параметрів електролізу. Для ряду однакових значень напруги залежності тривалості електролізу від густини струму мають лінійний характер, що свідчить про утворення мало пористих плівок. Колір оксидної плівки визначається значенням напруги і не залежить від густини струму та концентрації сульфатної кислоти у розчині. Аналіз формувальних залежностей дозволив встановити, що при оксидуванні сплаву у сульфатних електролітах формуються малопористі оксидні плівки.

Ключові слова: оксидна плівка; формувальна залежність; діоксид титану; електрохімічне окиснення; пасивність.

А. А. АНДРУЩЕНКО, А. І. ПИЛИПЕНКО

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННО-ОКРАШЕННЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА СПЛАВЕ Ti_6Al_4V В СУЛЬФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Введение. Оксидирование титановых имплантатов используются для придания поверхности свойств биологической совместимости и маркировки изделий медицинского назначения. Искусственно сформированные оксидные пленки имеют определенную толщину и однородность химического состава. Электрохимическое оксидирование позволяет получить пленки заданной толщины на изделиях любой конфигурации, используя простое оборудование. Свойства оксидных покрытий, а именно – толщина и структура оксидного слоя, определяются типом электролита оксидирования и режимом окисления сплава. **Цель работы** – исследование влияния режима процесса на электрохимическое окисление сплава Ti_6Al_4V в сульфатных электролитах. **Материалы и методы исследования.** Динамику формирования оксидных пленок в сульфатном электролите исследовали путем анализа формируемых зависимостей $U = f(\tau)$, полученных при окислении материала в гальваностатическом режиме, используя последовательную схему с источником питания Б5-47 и мультиметром Keithley-2000. **Результаты.** Характер формируемых зависимостей сплава зависит от плотности тока оксидирования. При $j_a < 0,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ сплошные оксидные пленки не образуются и заданное значение напряжения не достигается. При $j_a > 0,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ на поверхности сплава образуются интерференционно-окрашенные оксидные пленки. Предельная толщина пленки определяется заданной величиной напряжения и не зависит от других параметров электролиза. Для ряда одинаковых значений напряжения зависимости длительности электролиза от плотности тока имеют линейный характер, что свидетельствует об образовании малопористых пленок. Цвет оксидной пленки определяется значением напряжения и не зависит от плотности тока и концентрации электролита. Установлено соответствие цвета пленки и величины напряжения в диапазоне ее значений 10-100 В. Анализ формируемых зависимостей позволил установить, что при оксидировании сплава в сульфатных электролитах формируются малопористые оксидные пленки.

Ключевые слова: оксидная пленка; формовочная зависимость; диоксид титана; электрохимическое окисление; пассивность.

О. О. АНДРУЩЕНКО, А. І. ПИЛИПЕНКО

ELECTROCHEMICAL FORMATION OF THIN INTERFERENCE-DYED OXIDE FILMS IN Ti_6Al_4V ALLOY IN SULFATE ELECTROLYTES

Introduction. Oxidation of titanium implants is used to impart biological compatibility properties to the surface and to mark for medical products. Artificially formed oxide films have a certain thickness and uniformity of chemical composition. Electrochemical oxidation allows to obtain films of a given thickness on products of any configuration, using simple equipment. The properties of oxide coatings, namely, the thickness and structure of the oxide layer, are determined by the type of oxidation electrolyte and the mode of oxidation of the alloy. **The aim of the work** is to study the effect of the process mode on the electrochemical oxidation of the Ti_6Al_4V alloy in sulphate electrolytes. **Materials and research methods.** The dynamics of the formation of oxide films in a sulfate electrolyte were investigated by analyzing the forming dependences $U = f(\tau)$ obtained by oxidizing the material in galvanostatic mode using a sequential circuit with a B5-47 power source and a Keithley-2000 multimeter. **Results.** The nature of the molding dependencies of the alloy depends on the density of the oxidation current. At $j_a < 0.5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, solid oxide films are not formed and the specified voltage value is not reached. At $j_a > 0.5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, interference-colored oxide films are formed on the alloy surface. The maximum film thickness is determined by a given voltage value and does not depend on other parameters of electrolysis. For a number of identical voltage values, the dependence of the electrolysis duration on the current density is linear, which indicates the formation of low-porous films. The color of the oxide film is determined by the voltage value and does not depend on the current density and electrolyte concentration. The correspondence of the color of the film and the voltage in the range of its values of 10-100 V. The analysis of formation dependences has made it possible to establish that when oxidation of the alloy in sulfate electrolytes, low porous oxide films are formed.

Keywords: oxide film; molding dependence; titanium dioxide; electrochemical oxidation; passivity.

Вступ. Титан відноситься до активних металів, однак в звичайних умовах його поверхня вкрита суцільною оксидною плівкою. Плівка є захисним бар'єром, який обумовлює пасивність титану в багатьох середовищах [1, 2]. Природні оксидні плівки мають малу товщину ($5\text{--}6 \cdot 10^{-3}$ мкм), тому для надання поверхні титану певних функціональних властивостей використовують методи одержання штучних покриттів. Штучні плівки характеризуються певною товщиною і структурою. Зокрема, штучні оксидні плівки використовують як функціональні покриття медичних імплантатів з метою покращення біологічної сумісності і маркування [3, 4]. При оксидуванні відбувається формування високорозвиненої поверхні, що дозволяє поліпшити її контакт з кістковою тканиною [5]. Оксидні плівки на титані отримують декількома методами: термічним і плазмовим окисленням [6, 7], комбінованим методом електрохімічної і гідротермальної обробки [8], дифузійним [9] або електрохімічним окисленням [10-15].

Найбільш поширеним методом оксидування титанових матеріалів є електрохімічне оксидування або анодування. Метод дозволяє отримувати плівки заданої товщини на виробках будь-якої конфігурації при використанні простого обладнання. Використання електрохімічних прийомів дозволяє точно контролювати кількість окисленого металу і дозволяє змінювати властивості покриття в широких межах. Проведення дослідження, спрямованих на встановлення впливу режиму електролізу на властивості оксидних плівок, є актуальним завданням.

Методика досліджень. Електрохімічне оксидування проводили, використовуючи зразки сплаву $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ у вигляді прямокутних пластин, одержаних з листового прокату. Зразки шліфували пелюстковим кругом на шліфувальному станку, промивали бензином і водопровідною водою. Промиті зразки знежирювали суспензією карбонату натрію, промивали дистильованою водою і хімічно травили у розчині, який містив HF і HNO_3 у об'ємному співвідношенні 1:3.

Після промивки водопровідною і дистильованою водою зразки оксидували у гальваностатичному режимі, використовуючи джерело живлення Б5-47. На джерелі живлення задавали значення напруги у діапазоні 10–100 В з кроком 10 В. Зміну напруги на комірці в процесі оксидування реєстрували мультиметром Keithley-2000.

Електроліз проводили, використовуючи як комірку скляний стакан об'ємом 250 мл, виготовлений з хімічно стійкого скла.

Стакан розміщували у скляному кристалізаторі об'ємом 5 л, заповненому водою, що дозволяло уникнути розігрівання електроліту при оксидуванні. Як допоміжний електрод використовували свинець.

Оксидування проводили у електроліті, який містив $100 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Розчини електролітів готували на дистильованій воді з реактивів, які відповідали кваліфікації «ч.д.а.».

Результати досліджень. Результатом процесу анодування титану у сульфатних електролітах є формування оксидних плівок, які відносяться до інтерференційно-забарвлених [14, 15]. Колір плівки

залежить від її товщини, визначальний вплив на яку має величина кінцевої напруги на комірці U .

Найбільш інформативним для дослідження процесу анодування є аналіз формувальних залежностей $U - f(\tau)$, які дозволяють досліджувати динаміку росту плівки. Характер залежностей визначається анодною густиною струму j_a (рис. 1).

У діапазоні $j_a = 0,2\text{--}0,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ залежності нелінійні і часто не відтворюються (рис. 1, 1 і 2). За густини струму $0,2 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ задана величина напруги не досягається. Це пояснюється тим, що утворення оксидного шару складається з двох процесів – електрохімічного формування плівки і її розчинення внаслідок хімічної взаємодії з електролітом.

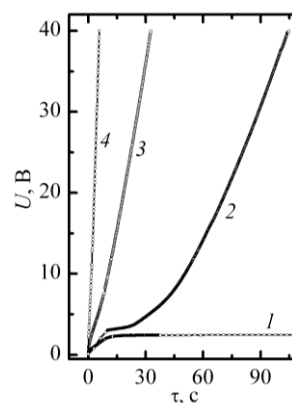


Рисунок 1 – Формувальні залежності, отримані на сплаві $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ у розчинах H_2SO_4 . $c_A = 50 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$. $j_a, \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$: 0,2(1); 0,5(2); 1(3); 5(4)

Перший процес збільшує товщину плівки і відповідно падіння напругу на комірці. Хімічне розчинення зменшує товщину плівки і електричний опір комірки. Горизонтальна ділянка на залежності 1 рис. 1 вказує на стаціонарність процесу, при якому швидкість електрохімічного формування дорівнює швидкості хімічного розчинення плівки. За $j_a = 0,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ (рис. 1, 2) на залежності спостерігається поява плато, після якого відбувається поступове зростання напруги з виходом на задане U .

Відповідність кольору оксидних плівок, одержаних у сульфатному електроліті, величині кінцевого значення напруги на комірці, наведена у табл. 1.

Таблиця 1 – Відповідність кольору оксидної плівки і значення напруги

$U, \text{ В}$	Колір плівки
10	коричневий
20	синій
30	блакитний
40	світло-зелений
50	жовтий
60	золотавий
70	малиновий
80	темно-бірюзовий
90	світло-бірюзовий
100	зелений

Характерна залежність часу досягнення максимальної для даних умов товщини плівки τ від напруги формування зберігається для всього ряду зразків, окисдованих в однакових умовах (рис. 2).

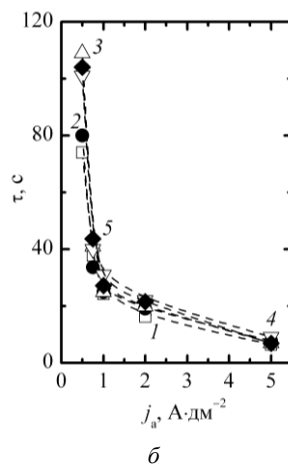
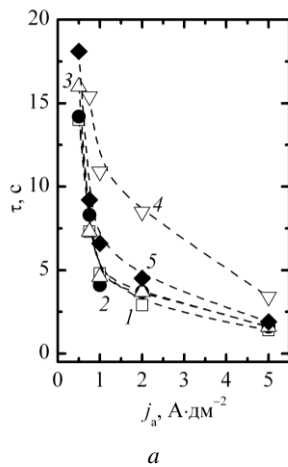


Рисунок 2 – Залежність часу, необхідного для досягнення максимальної товщини плівки, від густини струму при окисдуванні сплаву Ti_6Al_4V у розчинах H_2SO_4 . c_A , $г \cdot дм^{-3}$: 5(1); 10(2); 25(3); 50(4); 100(5).

Значення кінцевої напруги на комірці, В:
а – 10; б – 60

Залежності досягнення максимально можливої для даних умов товщини плівки від кінцевої напруги для однакової густини струму і концентрації електроліту мають лінійний характер (рис. 3). Нахил залежностей не залишається постійним, а зменшується при підвищенні густини струму. Зміна концентрації сульфатної кислоти в межах 5–100 $г \cdot дм^{-3}$ не впливає на тривалість росту оксидної плівки (рис. 3). Гранична товщина плівки залежить тільки від заданого кінцевого значення U . При концентрації сульфатної кислоти, більшої за 50 $г \cdot дм^{-3}$, окисдування до напруг, вищих за 70–80 В не виправдане, оскільки призводить до електричного пробую плівки внаслідок хімічної взаємодії з компонентами електроліту. Пробої оксидної плівки виникають внаслідок наявності у оксидній плівці дефектів [16–17]. Деякі відхилення, помітні на малюнку, викликані похибкою вимірювання часу і відмінністю дійсної площі зразків.

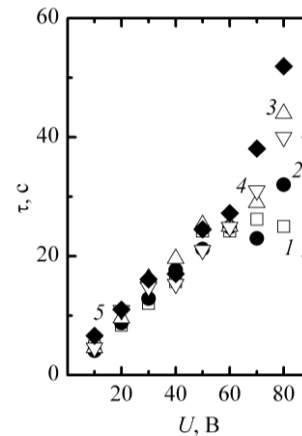


Рисунок 3 – Залежність часу, необхідного для досягнення максимальної товщини плівки від кінцевої напруги на комірці при електрохімічному окисдуванні сплаву Ti_6Al_4V у розчинах H_2SO_4 . $j_a = 1$ $А \cdot дм^{-2}$. c_A , $г \cdot дм^{-3}$: 5(1); 10(2); 25(3); 50(4); 100(5)

Таким чином, отримані дані показують, що гранична товщина оксидної плівки залежить тільки від заданого значення напруги формування.

Реакція анодного окислення сплаву є складним процесом, однією зі стадій якого є іонізація титану. Якщо плівка складається з TiO_2 , реакція іонізації титану на межі розділу «метал-оксид» супроводжується утворенням іону Ti^{4+} . Вивільнені за цією реакцією електрони надходять у зовнішній ланцюг і формують струм анодування.

Іони Ti^{4+} під впливом градієнта електричного поля мігрують через іонну решітку плівки до її зовнішньої поверхні. При анодному окисленні утворений оксид не завжди відповідає стехіометричному складу. Як правило, шар оксиду, звернений до електроліту, містить більше кисню, ніж більш глибокі шари.

Кисень, необхідний для утворення оксидної плівки при анодній поляризації сплаву, надходить з електроліту. Утворення оксидної плівки відбувається в результаті зустрічної міграції іонів титану і кисню. Рушійною силою процесу є наявність значної напруженості електричного поля в плівці при анодному окисленні. Збільшення товщини плівки практично припиняється при досягненні значення градієнта потенціалу, який не може забезпечити переміщення іонів крізь решітку оксиду.

При окисдуванні у гальваностатичному режимі для підтримки заданої густини струму необхідно підтримувати постійну напруженість електричного поля по товщині сформованої плівки. Якщо оксид формується при постійній густині струму, напруга на плівці має лінійно збільшуватися, оскільки напруженість поля E дорівнює $E = \frac{V}{\delta}$, $В \cdot нм^{-1}$. Тому товщи-

на оксидної плівки бар'єрного типу визначається рівнянням $\delta = \alpha V$, де α – постійна росту плівки ($нм \cdot В^{-1}$). Її значення для титану змінюється в межах 1,9–6,0 $нм \cdot В^{-1}$ [18, 19]. На значення α впливають параметри електролізу, метод вимірювання товщини оксиду, підготовка зразка, фізичні властивості плівки

(густина, кристалічна структура, морфологічні властивості – однорідність поверхні і пористість).

Рушійною силою процес оксидування є наявність значної напруженості електричного поля у плівці при анодному окисленні. Збільшення товщини плівки закінчується при досягненні градієнту потенціалу, який не може забезпечити переміщення іонів крізь решітку оксиду. При окислення титану у гальваностатичному режимі для підтримання заданої густини струму потрібна постійна напруженість поля по товщині сформованої плівки. Якщо оксид утворюється при $j_a = \text{const}$, напруга на плівці буде лінійно зростати, тобто буде залежність типу $x = ay$ в якому x – товщина плівки, y – напруга на комірці, a – коефіцієнт пропорційності, яка буде відповідати постійній росту плівки. Вказана умова спостерігається лише при формуванні малопористих діелектричних плівок в умовах мінімальної хімічної взаємодії з електролітом. В даній дослідній роботі формування малопористих плівок підтверджує лінійний хід залежностей $U - f(\tau)$. Лінійність рівняння пояснює незалежність величини граничної товщини плівки від густини струму електролізу і концентрації електроліту.

Вищевикладене пояснює незалежність величини граничної товщини плівки від густини струму електролізу і концентрації електроліту. Дійсно, відповідно до наведених рівнянь товщина оксидної плівки визначається лише кінцевою напругою на комірці. При збільшенні товщини плівки відбувається поступове зниження градієнта падіння потенціалу в оксиді. Зростання плівки припиняється при досягненні критичного значення градієнта потенціалу, який не може забезпечити рух іонів в решітці оксиду. Тому її товщина і колір залежить тільки від значення напруги формування, збільшуючись зі зростанням напруги.

Висновки.

1. Досліджений процес електрохімічного оксидування титанового сплаву $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ у сульфатному електроліті. Показано, що визначальний вплив на залежності $U - f(\tau)$ має значення анодної густини струму. За густин струму $j_a < 0,5 \text{ A}\cdot\text{дм}^{-2}$ суцільна оксидна плівка не формується і виходу на задану форму напругу не відбувається. За $j_a > 0,5 \text{ A}\cdot\text{дм}^{-2}$ спостерігається лінійний характер залежностей $U - f(\tau)$, що свідчить про утворення малопористих плівок. Плівки, отримані за густин струму, більших ніж $0,5 \text{ A}\cdot\text{дм}^{-2}$, відносяться до інтерференційно-забарвлених. Гранична товщина плівки визначається заданим значенням кінцевої напруги на комірці і не залежить від інших параметрів процесу. Для ряду однакових значень напруги залежності тривалості електролізу від густини струму і концентрації електроліту мають лінійну форму. Зміна густини струму в межах $0,5\text{--}5,0 \text{ A}\cdot\text{дм}^{-2}$ і концентрації сульфатної кислоти в межах $5\text{--}100 \text{ g}\cdot\text{дм}^{-3}$ не впливають на тривалість процесу формування плівки максимальної товщини.

2. Встановлено, що при анодній поляризації сплаву $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ у розчинах H_2SO_4 відбувається окислення сплаву з формуванням на поверхні зразків забарвлених плівок, які за своєю природою відносяться

до інтерференційно-забарвлених оксидних шарів. Колір плівки визначається заданим значенням напруги на комірці і не залежить від концентрації кислоти у розчині і анодної густини струму. У результаті проведених досліджень встановлена відповідність кольору плівки і величини напруги в діапазоні її значень $10\text{--}100 \text{ В}$. Одержані результати пояснюються тим, що формування плівки при анодній поляризації відбувається при умовах наявності градієнту потенціалу, величина якого для титану є постійною величиною. Збільшення заданого значення напруги обумовлює пропорційне збільшення тривалості електролізу – збільшує товщину оксидного шару на поверхні сплаву.

Список літератури

1. Ellerbrock D., Macdonald D. D. Passivity of titanium, part 1: film growth model diagnostics. *J. Solid State Electrochem.* 2014, vol. 18, no. 5, pp. 1485–1493. doi.org/10.1007/s10008-013-2334-6
2. Popa M. V., Vasilescu E., Drob P., Anghel M., Vasilescu C. Mirza-Rosca I., Santana L. A. Anodic passivity of some titanium base alloys in aggressive environments. *Mater. Corros.*, 2002, vol. 53, no. 1, pp. 51–55. doi: 10.1002/1521-4176(200201)53:1<51::aid-maco51>3.0.co;2-6
3. Garg H., Bedi G., Garg, A. Implant surface modifications: a review. *J. Clin. Diagn. Res.* 2012, vol. 6, no. 2, pp. 319–324.
4. Liu X., Chu P., Ding C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mat. Sci. Eng.: R. Reports.* 2004, vol. 47, no. 3–4, pp. 49–121. doi: 10.1016/j.mser.2004.11.001
5. Mandracci P., Mussano F., Rivolo P., Carossa S. Surface treatments and functional coatings for biocompatibility improvement and bacterial adhesion reduction in dental implantology. *Coatings.* 2016, vol. 6, no. 1, pp. 1–22. doi: 10.3390/coatings6010007
6. John A. A., Jaganathan S. K., Supriyanto E., Manikandan A. Surface modification of titanium and its alloys for the enhancement of osseointegration in orthopaedics. *Curr. Sci.* 2006, vol. 111, no. 6, pp. 1003–1015. doi: 10.18520/cs/v111/i6/1003-1015
7. Diefenbeck M., Mückley T., Schrader C., Schmidt J., Zankovych S., Bossert J., Jandt K. D., Faucon M., Finger U. The effect of plasma chemical oxidation of titanium alloy on bone-implant contact in rats. *Biomaterials.* 2011, vol. 32, no. 32, pp. 8041–8047. doi: 10.1016/j.biomaterials.2011.07.046
8. Park E. J., Song Y. H., Hwang M. J., Song H. J., Park Y. J. Surface characterization and osteoconductivity evaluation of micro/nano surface formed on titanium using anodic oxidation combined with H_2O_2 etching and hydrothermal treatment. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015, vol. 15, no. 8, pp. 6133–6136. doi: 10.1166/jnn.2015.10469
9. Lubas M., Sitarz M., Jasinski J. J., Jelen P., Klita L., Podsiad P., Jasinski J. Fabrication and characterization of oxygen-diffused titanium using spectroscopy method. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014, vol. 133, pp. 883–886. doi:10.1016/saa.2014.06.067
10. Sul Y. T., Johansson C. B., Jeong Y., Albrektsson T. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Med. Eng. Phys.* 2001, vol. 23, no. 5, pp. 329–346. doi: 10.1016/s1350-4533(01)00050-9
11. Sul E. T., Byon E., Wennerberg A. Surface characteristics of electrochemically oxidized implants and acid-etched implants: surface chemistry, morphology, pore configurations, oxide thickness, crystal structure, and roughness. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants.* 2008, vol. 23, no. 4, pp. 631–640.
12. Fojt J. Ti-6Al-4V alloy surface modification for medical applicators // *Appl. Surf. Sci.* 2012. T. 262. C. 63–167. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.04.012
13. Veiga C., Davim J. P., Loureiro A. J. R. Properties and applications of titanium alloys: a brief review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2012, vol. 32, pp. 133–148.
14. Pilipenko A., Pancheva H., Deineka V., Vorozhbiyan R., Chyrkina M. Formation of oxide fuels on VT6 alloy in the conditions of anodal polarization in solutions H_2SO_4 . *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2018, vol. 3, no. 6, pp. 33–38. doi: https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.132521

15. Ivashchenko M., Smirnova O., Kyselova S., Avina S., Sinchekul A., Pilipenko A. Establishing the patterns in the formation of films on the alloy Ti6Al4V in carbonic acid solutions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018, vol. 5, no. 6, pp. 21–26. doi: 10.15587/1729-4061.2018.143793
16. Pilipenko A., Pancheva H., Reznichenko G., Mirgorod O., Miroshnichenko N., Sinchekul A. The study of inhibiting structural material corrosion in water recycling systems by sodium hydroxide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017, vol. 2, no. 1, pp. 21–28. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.95989>
17. Pancheva H., Reznichenko G., Miroshnichenko N., Sinchekul A., Pilipenko A., Loboichenko V. Study into the influence of concentration of ions of chlorine and temperature of circulated water on the corrosion carbon steel and cast iron. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017, vol. 4, no. 6, pp. 59–64. doi: doi.org/10.15587/1729-4061.2017.108908
18. Blondeau G., Froelicher M., Froment M., Hugot-Le-Goff A. Structure and growth of anodic oxide films of titanium and TA6V alloy. *J. Less Common Met.* 1977, vol. 56, no. 2, pp. 215–222. doi: 10.1016/0022-5088(77)90043-1
19. Aladjem A. Anodic oxidation of titanium and its alloy. *J. Mater. Sci.* 1973, vol. 8, no. 5, pp. 688–704. doi: 10.1007/bf00561225.

Надійшла (received) 01.02.2019.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Андрущенко Олена Олександрівна (Андрущенко Елена Александровна, Andrushhenko Olena) – магістрант кафедри технічної електрохімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7843-240X>; Тел.: +38(057)707-66-61, e-mail: oandrushhenko@gmail.com.

Пилипенко Олексій Іванович (Пилипенко Алексей Иванович, Pilipenko Alexei) – кандидат технічних наук, доцент кафедри технічної електрохімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5004-3680>; Тел.: +38(057)707-66-61, e-mail: opilipenko1984@gmail.com.

**О. Г. ДРЮЧКО, Д. О. СТОРОЖЕНКО, Н. В. БУНЯКИНА, І. О. ІВАНИЦЬКА, В. О. ХАНЮКОВ,
К. О. КИТАЙГОРА**

**УМОВИ УТВОРЕННЯ І ФІЗИКО-ХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЛІТІЄВИХ
КООРДИНАЦІЙНИХ НІТРАТІВ ЛАНТАНОЇДІВ $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La–Nd)**

Проведено синтез монокристалічних зразків і комплексне фізико-хімічне охарактеризування представників літєвих координаційних нітратів рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи ізоструктурного ряду $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La–Nd). Дослідження проведено з метою одержання достовірних знань про спільну поведінку складових компонентів і особливості перетворень у системах нітратних прекурсорів при формуванні з тепловою активацією (25–1000 °C) багатокомпонентних оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів різного призначення зі структурою перовскіта, граната за сучасними технологіями з відтворюваними досконалими стабільними властивостями. Виявлено, що основу структури цього виду сполук складають рідкісноземельні кисневі поліедри, що тим чи іншим чином зв'язані у просторі. Іони Ln^{3+} відіграють домінуючу роль у процесах комплексоутворення, виявляючи високі координаційні числа 12. Індивідуальність Ln-комплексів у координаційних нітратах проявляється: в обмеженому наборі Ln-поліедрів, у схильності іона-комплексоутворювача створювати навколо себе симетрично організовану координаційну сферу; в тому, що комплексам з різним складом і стехіометрією можуть відповідати однакові, хоча значно викривлені координаційні поліедри. Катіони Li^+ у структуроутворенні лужних рідкісноземельних нітратів можуть здійснювати суттєвий вплив на форму Ln^{3+} -поліедрів і на просторову упаковку їх побудови. Одержані дані дають вагомий підставу припустити, що процес розкладання кристалічних лужних рідкісноземельних нітратів у технологічних об'єктах при тепловій активації починається із розриву зв'язків лужний метал–кисисен. Підтвердженням цьому факту є результати досліджень з вивчення поведінки вище приведених сполук в інтервалі 25–1000 °C термографічними засобами. Термограми зразків характеризуються двома, крім вихідного стану, температурними інтервалами стабілізації маси, які відповідають утворенню безводних комплексних нітратів і продуктів їх термолізу при температурах вище 900 °C. Переважаючою фазою кінцевих продуктів є LiLnO_2 .

Ключові слова: рідкісноземельні елементи, літій, нітрати, комплексоутворення, атомно-кристалічна будова, теплові перетворення.

**А. Г. ДРЮЧКО, Д. А. СТОРОЖЕНКО, Н. В. БУНЯКИНА, И. А. ИВАНИЦКАЯ, В. А. ХАНИУКОВ,
К. О. КИТАЙГОРА**

**УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИТИЕВЫХ
КООРДИНАЦИОННЫХ НИТРАТОВ ЛАНТАНОИДОВ $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La–Nd)**

Проведен синтез монокристаллических образцов и дана комплексная физико-химическая характеристика литиевых координационных нитратов редкоземельных элементов цериевой подгруппы изоструктурного ряда $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La–Nd). Исследование проведено с целью получения достоверных знаний о совместном поведении составляющих компонентов и особенностях превращений в системах нитратных прекурсоров при формировании с тепловой активацией (25–1000 °C) многокомпонентных оксидных РЗЕ-содержащих функциональных материалов различного назначения со структурой перовскита, граната по современным технологиям с воспроизводимыми совершенными свойствами. Вывявлено, что структура соединений этого типа основана на редкоземельных кислородных многогранниках, так или иначе связанных в пространстве. Ионы Ln^{3+} играют доминирующую роль в процессе комплексообразования, демонстрируя высокие координационные числа 12. Индивидуальность Ln-комплексов в координационных нитратах проявляется: в ограниченном наборе Ln-полиэдров; в тенденции комплексообразующего иона создавать вокруг себя симметрично организованную координационную сферу; что комплексам с различным составом и стехиометрией могут соответствовать одни и те же, хотя и значительно искаженные координационные полиэдры. Катионы Li^+ в структурообразовании щелочных редкоземельных нитратов могут оказывать существенное влияние на форму Ln^{3+} -полиэдров и на пространственную упаковку их конструкции. Полученные данные дают основание предполагать, что процесс разложения кристаллических щелочных редкоземельных нитратов в технологических объектах в процессе термической активации начинается с разрыва связей щелочных металлов с кислородом. Этот факт подтверждается результатами исследования поведения вышеуказанных соединений в интервале 25–1000 °C термографическими методами. Термограммы образцов характеризуются двумя, помимо исходного состояния, температурными диапазонами стабилизации массы, соответствующими образованию безводных комплексных нитратов и продуктов их термолізу при температурах выше 900 °C. Преимущественная фаза конечных продуктов – LiLnO_2 .

Ключевые слова: редкоземельные элементы, литий, нитраты, комплексообразование, атомно-кристаллическое строение, тепловые превращения

**O. G. DRYUCHKO, D.O. STOROZHENKO, N. V. BUNYAKINA, I. O. IVANYTSKA, V. O. KHANIUKOV,
K. O. KYTAIHORA**

**CONDITIONS OF FORMATION AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF LITHIUM
COORDINATION NITRATES OF LANTANOIDES $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La–Nd)**

Single-crystal samples were synthesized and a complex physicochemical characterization of the lithium coordination nitrates of the rare-earth elements of the cerium subgroup of the isostructural series $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La–Nd) was carried out in order to obtain reliable knowledge of the joint behavior of the constituent components and features of transformations in the systems of nitrate precursors during the formation with thermal activation (25–1000 °C) of multicomponent oxide REE-containing functional materials for various purposes with structure perovskite, garnet according to modern technologies with reproducible perfect stable properties. It has been revealed that the structure of this type of compounds is based on rare-earth oxygen polyhedra in one way or another connected in space. Ln^{3+} ions play a dominant role in the complexation process, showing high coordination numbers of 12. The individuality of Ln-complexes in coordination nitrates is manifested: in a limited set of Ln-polyhedra; in the tendency of the complexing ion to create around itself a symmetrically organized coordination sphere; that the complexes with different composition and stoichiometry may correspond to the same, although significantly distorted coordination polyhedra. Li^+ cations in the structure formation of alkaline rare-earth nitrates can have a significant effect on the shape of Ln^{3+} -polyhedra and on the spatial packing of their construction. The data obtained give a good reason to assume that the process of decomposition of crystalline alkaline rare-earth nitrates in technological objects during thermal activation begins with the breaking of alkaline metal-oxygen bonds. This fact is confirmed by the results of studies on the behavior of the above compounds in the range of 25–1000 °C by thermographic means. Thermograms of the samples are characterized by two, in addition to the initial state, temperature ranges of mass stabilization, corresponding to the formation of anhydrous complex nitrates and their thermolysis products at temperatures above 900 °C. The predominant phase of the final products is – LiLnO_2 .

Keywords: rare earth elements, lithium, nitrates, complexation, atomic-crystalline structure, thermal transformation.

© О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна, І. О. Іваницька, В. О. Ханюков, К. О. Китайгора, 2019

Вступ. У роботі продовжується обговорення й аналіз результатів дослідження особливостей спільної поведінки структурних компонентів у системах прекурсорів нітратів лантаноїдів і лужних металів на підготовчих стадіях у ході формування РЗЕ-вмісних оксидів зі структурою перовскіта, граната з використанням методів «м'якої хімії» і тепловою активацією, розпочатий авторами у попередніх публікаціях [1–4].

Наявні відомості щодо стану й можливих напрямків удосконалення технологій створення таких матеріалів, чинні вимоги до їх стабільності й відтворюваності властивостей, розширення сфер їх використання [5–14], прояв високої активності малозакристалізованими частками структурних компонентів, сформованими термолізом розчинника [15], нові відомості щодо реакційної здатності й перетворення шаруватих перовскітоподібних оксидів, стабілізації фотокаталітично- і сенсорноактивної кристалічної модифікації анатаза за рахунок іонів NO_3^- [16], допірування Ln_2O_3 [17, 18] при одержанні TiO_2 із розчинів [19] ініціювали продовження нашого дослідження за цією тематикою. Сьогодні з'ясовуються способи управління технічними параметрами цільових продуктів через вибір складу, умов синтезу та способу оброблення.

Підвищена увага до вказаних об'єктів зумовлена особливістю А-дефіцитної кристалічної решітки: наявністю в базових структурах достатньої кількості вакансій, що забезпечують вільну міграцію носіїв заряду й каналів провідності, за якими здійснюється іонне транспортування. Ці особливості структур відкривають широкі можливості модифікування властивостей складних оксидів.

Реалізація вказаних підходів уможливило створення літій-провідних матеріалів з високою провідністю при кімнатній температурі ($\sigma \sim 10^{-3}$ См/см), твердих електролітних мембран, електродів для літійових акумуляторів, що перезаряджаються, й електрохромних пристроїв, в електрохімічних сенсорах, а також розроблення на їхній основі матеріалів, що характеризуються відносно високими значеннями діелектричної проникності, електричної добротності, термостабільності електрофізичних властивостей у НВЧ діапазоні, для елементів і приладових структур сучасних систем телекомунікації.

Одним із найбільш перспективних класів складних оксидних матеріалів рідкісноземельних елементів і титану є наноструктуровані шаруваті перовскітоподібні сполуки і тверді розчини на їхній основі. Залежно від складу і структури, вони мають широкий спектр фізико-хімічних властивостей. Представлені в даній роботі перовскітоподібні шаруваті титанати належать гомологічному ряду $(\text{Me}, \text{Ln})_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$, де Ln – La–Nd, Me – Li–Cs, n – число наночасток перовскіта (фаз Раддлсдена-Поппера; з товщиною одного шару приблизно 0,5 нм).

Аналіз публікацій останніх років засвідчує, що діоксид титану має основне застосування саме у тонкоплівковому виді, у якому найефективніше реалізуються його властивості, необхідні для фотокаталізу, сонячної енергетики, сенсорики, самоочищення покриттів тощо.

І практична реалізація за сучасними технологіями вже запропонованого варіанту композитного фотокаталізатора [20], структура гранул якого представлена трьома шарами: адсорбентом, діоксидом кремнію і фотокаталізатором – діоксидом титану анатазної модифікації, дозволить одночасно вирішити проблемні завдання: 1) ефективного адсорбування одночасно полярних і неполярних молекулярних речовин (наприклад, забруднювачів); 2) виключення впливу електропровідних властивостей сорбенту на рекомбінацію фотогенерованих електрон-діркових пар; 3) забезпечити повне поглинання падаючого світла саме частинками фотокаталізатора, а не адсорбенту; 4) виявлення фотокаталітичної активності під видимим світлом.

Нині завдяки технологічним прийомам реакцій «м'якої хімії» з'явилася можливість створення речовин із різноманітними структурними особливостями, отримання метастабільних сполук шляхом послідовності низькотемпературних топомімічних синтезів. Такі реакції зі зміною будови і морфології частинок протікають при невисоких температурах зі збереженням основних структурних особливостей у перовскітоподібних шаруватих оксидних сполуках. Залежно від природи і стехіометрії катіонів, що входять до їх складу, вони можуть проявляти різноманітні фізичні і хімічні властивості: надпровідність, колосальний магнітоопір, сегнетоелектрику, каталітичну і фотокаталітичну активність, здатність до іонного обміну в розчинах і розплавах, здатність до гідратації міжшарового простору та інші. Тому вивчення особливостей перетворень проміжних попередників – лужних координаційних нітратів РЗЕ, їх реакційної здатності в ході синтезу шаруватих перовскітоподібних оксидних фаз безпосередньо впливає на можливі сфери подальшого застосування останніх.

Для перовскітоподібних сполук до таких процесів сучасні дослідники відносять, зокрема, іонний обмін [21], інтеркаляцію і деінтеркаляцію [22], різні процеси заміщення й конденсації [23], процеси розщеплення [24] і взаємні перетворення однієї структури на іншу [25] (наприклад, перехід із фаз Раддлсдена-Поппера у фази Діона-Якобсона; перехід у межах одного типу фаз зі збільшенням або зменшенням числа шарів).

До найбільш поширених реакцій «м'якої хімії» відносяться реакції іонного обміну, у ході яких відбувається заміщення слабкозв'язаних катіонів міжшарового простору, при цьому перовскітні шари є досить стійкими переважно через ковалентні зв'язки метал-оксиген і грають роль каркаса в шаруватій структурі. Це дозволяє проводити реакції заміщення одних міжшарових катіонів на інші, не зачіпаючи при цьому основну структуру шаруватого оксиду. Такі реакції можуть бути використані для отримання широкого спектру нових перовскітоподібних структур.

Так шаруваті оксиди з фазами Діона-Якобсона в розчинах [26] і з фазами Раддлсдена-Поппера в розплавах [21, 27] відповідних солей нітратів піддаються реакціям іонного заміщення міжшарових катіонів більшого розміру, таких як Cs^+ , Rb^+ і K^+ , на катіони ме-

шого розміру – Li^+ , Na^+ , NH_4^+ . Синтезувати такі зразки однофазними, використовуючи традиційні високотемпературні твердофазні реакції ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$), важко, оскільки тривимірні перовскіти, як правило, більш стабільні. Але завдяки низькотемпературним іонообмінним реакціям (близько $300\text{ }^\circ\text{C}$) забезпечується реалізація таких структур.

Авторами роботи [28] було запропоновано дієвий спосіб одержання бездомішкових частинок діоксиду титану із природних руд для виготовлення тонких плівок кислотним вилуговуванням шаруватого оксиду NaLaTiO_4 .

Для ефективного управління властивостями одержуваних продуктів необхідне глибоке розуміння фізико-хімічних процесів, явищ, що відбуваються в ході їх формування. Їх комплексне дослідження із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів дозволяє удосконалити наші знання про характерні особливості швидкоплинних процесів, стадії еволюції структури й мікроструктури технологічних об'єктів.

Мета роботи. Провести синтез монокристалічних зразків і дати комплексну фізико-хімічну характеристику представникам літєвих координаційних нітратів рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи ізоструктурного ряду $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{La} - \text{Nd}$) з метою одержання достовірних знань про сукупну поведінку складових компонентів і особливості перетворень у системах нітратних прекурсорів при формуванні з тепловою активацією ($25\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$) багатокомпонентних оксидних РЗЕ-вмісних поліфункціональних матеріалів за сучасними технологіями з відтворюваними досконалими стабільними властивостями.

Експериментальна частина. Синтез монокристалічних комплексних сполук $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{La} - \text{Nd}$) здійснювали ізотермічно (при $100\text{ }^\circ\text{C}$) методом випаровування розчинника з маточних розчинів в умовах, з'ясованих із даних вивчення фазових діаграм розчинності відповідних потрійних нітратних систем [2]. Як вихідні солі використовували гідратовані нітрати складових елементів марки «ч.д.а.»

Хімічний аналіз зразків проводили на вміст іонів Ln^{3+} , азоту. Вміст Ln^{3+} визначали трилонометрично; азоту – методом відгонки; іону Li^+ – розрахунком за різницею, виходячи із загального вмісту нітратів, і частково за сухим залишком.

Індивідуальність сполук підтверджували хімічним, рентгенофазовим, рентгеноструктурним, ІЧ-спектроскопічним, термографічним аналізом, іншими методами.

Фазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu K_α – випромінювання, Ni – фільтр) за методом «порошка». Дифрактограми розшифровували за картою PDF JCPDS. Визначення симетрії, параметрів елементарних комірок і вимірювання інтенсивності дифракційних відбивань від монокристалів проводили на автоматичному рентгенівському монокристалічному дифрактометрі CAD-4F «Enraf – Nonius» (Mo K_α – випромінювання, графітовий монохроматор; $\omega / 2\theta$ – метод). Усі розрахунки з визначення й уточнення атомних структур викону-

валися з використанням комплексів кристалографічних програм *SHELX*, *XTL-SM*, *AREN*. ІЧ-спектри поглинання синтезованих сполук в області $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ реєстрували на спектрофотометрі UR-20, використовуючи стандартну методику суспендування у вазеліновому маслі. Термогравіметричний аналіз проводили на дериватографі Q-1500 D при температурах від 293 K до 1273 K у повітряному середовищі зі швидкістю нагрівання 10 grad / хв та розробленому пристрої для ДТА [4].

Результати досліджень.

Дані з вивчення хімічної взаємодії і фазових рівноваг у водно-сольових системах нітратів рідкісноземельних і ІА елементів періодичної системи опубліковані авторами в попередніх випусках Вісника Національного технічного університету «ХПІ» [1–4]. Одержані відомості дозволяють моделювати поведінку структурних компонентів на підготовчих стадіях формування багатокомпонентних оксидних поліфункціональних матеріалів на їх основі з використанням нітратних прекурсорів.

У потрійних РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів, які є невід'ємними компонентами більш складних багатокомпонентних систем, обмінні перетворення починаються з моменту розчинення складових у воді. Установлено, що Ln^{3+} церієвої підгрупи утворюють координаційні нітрати з Me^+ усіх лужних металів, ітрієвої підгрупи – тільки з KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 , NH_4NO_3 . Більш докладну інформацію приведено в [2, 4]. Нижче наведено фізико-хімічну характеристику виявлених літєвих сполук, як комплекс особливостей, властивий першому представнику природного ряду лужних металів.

У температурному інтервалі існування розчинів виявлено утворення аніонних координаційних сполук РЗЕ виду $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, де $\text{Ln} - \text{La} - \text{Nd}$. З'ясовано концентраційні межі кристалізації таких нових фаз, характер їх розчинності (див. табл. 1).

Таблиця 1 – Умови утворення літєвих координаційних нітратів РЗЕ $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ у водних розчинах при $100\text{ }^\circ\text{C}$

Характер нон варіантних точок відповідних ізотерм розчинності		Склад і вміст нон варіантних точок, мас. %			
		La	Ce	Pr	Nd
Евтонічні точки 1	LiNO_3	27,11	26,84	24,09	24,03
	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	53,35	54,35	54,66	54,68
Характер розчинності		конг.	конг.	конг.	конг.
Евтонічні точки 2	LiNO_3	9,92	9,76	8,73	9,68
	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	71,03	71,45	72,20	72,51

Усі вони синтезовані в монокристалічному вигляді. Із використанням комплексу фізико-хімічних методів підтверджено їх індивідуальність; проведено вивчення особливостей атомно-кристалічної будови літєвих комплексних нітратів Ln , що кристалізуються в рамках групи $\text{P}_{2,3}$ [29] (табл. 2), і ряду їх властивос-

тей; з'ясовано рентгено-дифракційні характерні параметри новоутворюваних фаз для можливості їх ідентифікації та виявлення в ході перероблення (див. таблицю 3, рис. 1); характер і закономірності теплових перетворень сполук в температурному діапазоні 25–1000 °С для можливості з'ясування їхньої термостійкості й моделювання поведінки технологічних об'єктів в аналогічних умовах.

Таблиця 2 – Кристалографічні характеристики й можливість прояву властивостей у кристалах представників літєвих координаційних нітратів РЗЕ, виходячи із симетрійних уявлень [29]

Сполуки	Сингонія	Точкова група	Просторова група	Z	Параметри комірки, Å	V, Å ³	Властивості
Li ₃ [La ₂ (NO ₃) ₉]·3H ₂ O	кубіч.	23	P2 ₁ 3	4	13,354(2)	2381,4	↑ ↻ ⊕
Li ₃ [Nd ₂ (NO ₃) ₉]·3H ₂ O				4	13,220(1)	2308,4	

Таблиця 3 – Рентгенографічні дані літєвого координаційного нітрату неодиму

Li ₃ [Nd ₂ (NO ₃) ₉]·3H ₂ O					
d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %
8,36	30	3,90	40	2,135	49
7,64	77	3,56	26	2,111	43
6,68	13	3,32	19	2,013	19
6,00	38	3,22	47	1,979	19
5,75	79	2,978	34	1,944	28
5,42	98	2,772	19	1,931	26
5,26	74	2,617	28	1,855	15
4,76	51	2,545	43	1,778	15
4,64	100	2,385	21	1,726	28
4,35	43	2,328	17	1,708	34
4,19	47	2,305	23	–	–
3,94	51	2,226	19	–	–

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

Через виявлену нестабільність літєвих сполук рентгеновський дифракційний експеримент для них проводився за низьких температур. Внаслідок невеликого розміру іона літія енергія гідратації для нього велика, і він часто буває гідратованим в твердих солях. Для сполук Li₃[Ln₂(NO₃)₉]·3H₂O (Ln–La, Nd) були надійно локалізовані атоми водню на фоні важких атомів РЗЕ за синтезом різностної електронної густини (використана можливість більш чіткого розмежування ефектів теплових коливань атомів і перерозподілу їх зовнішніх електронів, пов'язаного з утворенням хімічних зв'язків). У сполуках Li₃[Ln₂(NO₃)₉]·3H₂O атом Li асоціюється з однією молекулою води, тому контакт Li–O_w є найкоротшим у літєвому тетраедрі. Слід зазначити, що солі калію, рубідію, амонію зі

схожою стехіометрією і спорідненою структурою (див. таблицю 4, [4]) не гідратовані.

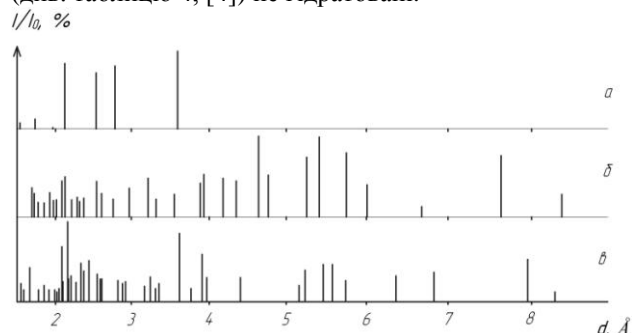


Рисунок 1 – Штрихрентгенограми: а) LiNO₃; б) Li₃[Nd₂(NO₃)₉]·3H₂O; в) Nd(NO₃)₃·6H₂O

У неодимовому представнику ізоструктурного виду літєвих сполук атоми Nd розподілені за двома індивідуальними позиціями на осях третього порядку. Їх координаційні багатогранники трохи спотворені ікосаедри, складені атомами кисню шести бідентатно приєднаних нітратогруп (рис. 2). Ікосаедр навколо Nd₁ і Nd₂ побудовані неоднаково. Різниця полягає в розподілі укорочених ребер. Різницю у будові поліедрів можна пояснити, розглядаючи конкретні NO₃⁻-ліганди. У структурі є три нееквівалентні набори нітратогруп, що характеризуються певними особливостями зв'язків з атомами Nd та Li і наочно відображені на рис. 4.

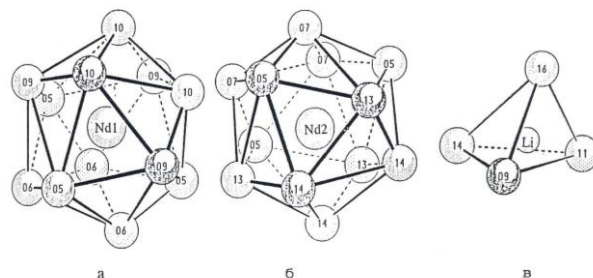


Рисунок 2 – Координаційні поліедри атомів Nd 1 (а), Nd 2 (б) і Li (в) у структурі Li₃[Nd₂(NO₃)₉]·3H₂O

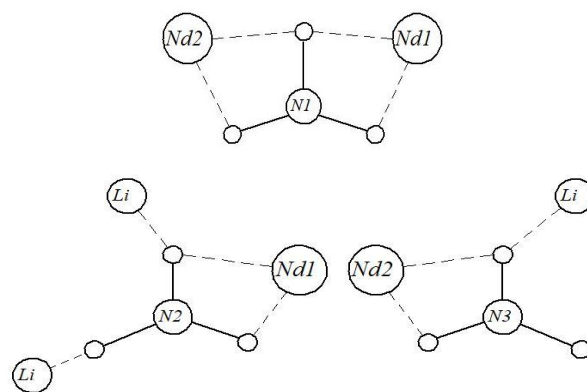


Рисунок 3 – Схематичне зображення 3 нееквівалентних наборів нітрато-груп у структурі Li₃[Nd₂(NO₃)₉]·3H₂O

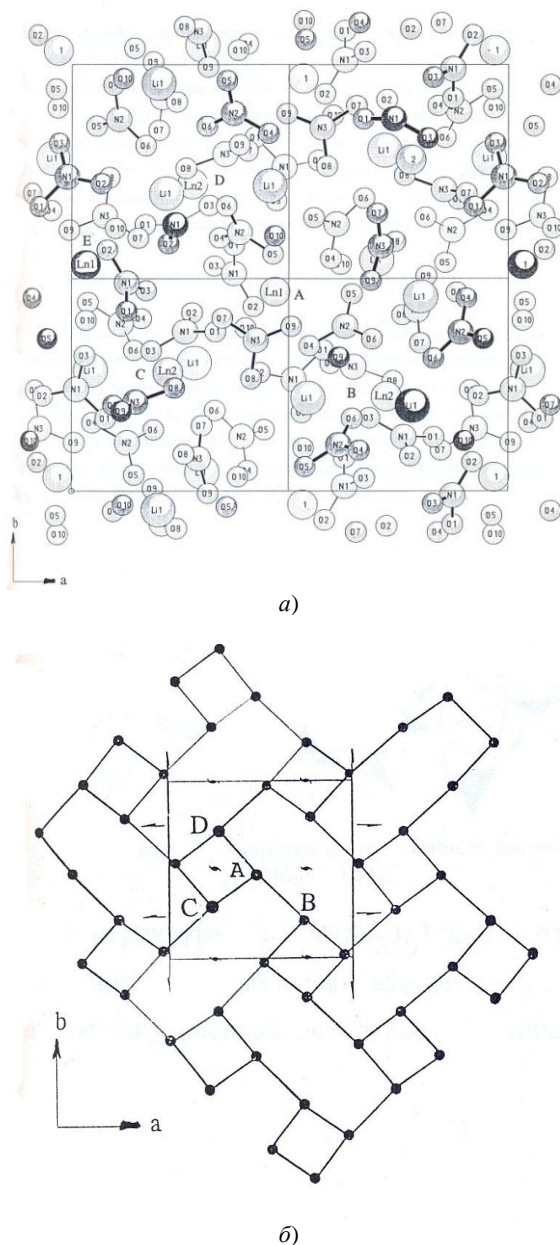


Рисунок 4 – Проекція структури $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на площину xy а) та схематичне її зображення б)

Як і в усіх попередньо виявлених у водно-сольових системах сполуках [4], у тих випадках, коли вода не входить до координаційної сфери Ln-комплексоутворювача й координаційне насичення комплексу відбувається без її участі, нітратогрупа одного з атомів азоту (N1) «обслуговує» два незалежних комплексоутворювача, а її місткові атоми кисню пов'язують комплекси $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ в тривимірний каркас з формулою $[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]_{\infty}$. На рис. 4 а показано проекцію структури $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на площину xy ; на рис. 4 б для зручності представлено схематичне зображення каркаса структури $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ у цій же проекції. Літерами А–Д на обох рисунках позначено відповідні атоми Nd.

Атоми Li поміщені в більші канали та включають в свою координаційну сферу чотири атоми кисню. Їх координаційні багатогранники – характерні

сплощені тетраедри, кожен із яких утворений атомами кисню води й нітратогруп N2 і N3. Таким чином, в літій-неодимовому нітраті $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ атом Li, здійснюючи додаткові зв'язки між рідкісноземельними комплексами, сприяє присутності міжмолекулярної води в структурі, а також обумовлює деяке розходження в будові рідкісноземельних ікосаедрів, які, у свою чергу, виконують головну структуроутворювальну функцію в сполуках рідкісноземельних нітратів.

Установлено, якщо в основі структури нітратних сполук лантанодів церієвої підгрупи лежать поляєдрні комплекси, то вода в них або відсутня зовсім, або присутня лише у вигляді кристалізаційної $\text{Na}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln – La–Sm), $\text{Rb}_5[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_{11}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln – Pr–Sm), $\text{Me}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Me – Li n=3, Me – K, Rb, NH_4^+ n=0, 1 Ln – La–Sm).

Відомо, що нітратогрупа представляє собою плоский поліаніон з віссю симетрії третього порядку. Коли вона координується іншим атомом, її геометрія може викривлятися. У рідкісноземельних нітратах іон Ln^{3+} зазвичай розташовується в одній площині з нітратогрупами [30, 31]. Така конфігурація відповідає мінімальній енергії міжкатіонної взаємодії складників. Указана особливість у системах нітратних попередників за участі Ln^{3+} і Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , на думку авторів, є сприятливою передумовою для асоціації компонентів при формуванні з нагріванням складно-оксидних фаз цільових продуктів з шаруватою й ланцюговою упаковкою.

Одержані результати дають вагому підставу припускати, що процес розкладання кристалічних лужних рідкісноземельних нітратів у технологічних об'єктах при тепловій активації починається з розриву зв'язків лужний метал–кисень. Підтвердженням цьому факту є результати досліджень із вивчення поведінки вище приведених сполук в інтервалі 25–1000 °C термографічними засобами.

За допомогою дериватографа й розробленої установки для диференціально-термічного аналізу вивчена термічна стійкість представника ізоструктурного ряду літєвих координатних нітратів лантанодів церієвої підгрупи – $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Термограма сполуки (рис. 5) характеризується двома, крім вихідного стану, температурними інтервалами стабілізації маси, які відповідають утворенню безводного подвійного нітрату й продуктів термолізу при температурах вище 900 °C. Вище 347–384 °C відбувається інтенсивне розкладання розплаву з виділенням оксидів азоту, кисню, азоту і безперервна зміна складу досліджуваного зразка. Кінцеві продукти термічного перетворення залежать від складу вихідного координаційного нітрату РЗЕ і природи присутнього лужного металу.

Дериватограма $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ складається з низки ендотермічних ефектів. Перші три (65, 183, 216 °C) відповідають процесу зневоднення досліджуваного тригідрата. При температурі 65 °C відбувається часткове, а при 183 °C – його повне інконгруентне плавлення в кристалізаційній воді. Наступні термічні перетворення, включаючи завершення виділення азоту, відбуваються в розплаві. На кривій ТГ при 274–347 °C спостерігається інтервал стабілізації

маси, якому відповідає склад розплаву безводного літєвого координаційного нітрату Nd. Це підтверджується хімічним аналізом. Такий характер поведінки системи пояснюється накладанням теплових ефектів дегідратації і плавлення $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]$ через близькість їх значень температури та інерційності процесу обезводнення. Зниження маси продуктів розпаду вище 809°C відповідає утворенню LiNdO_2 , невеликої кількості Li_2O і домішки Nd_2O_3 , що підтверджується рентгенографічно (табл. 4) і узгоджується з даними роботи [32]. Кристали діоксонеодимату літію мають структурний тип $\alpha\text{-LiEuO}_2$, моноклінної сингонії, просторової групи $\text{P2}_1/\text{c}$; параметри комірки, Å: $a = 5,77$, $b = 6,09$, $c = 5,72$ $\beta = 103^\circ 07$; $V = 200,7 \text{ \AA}^3$.

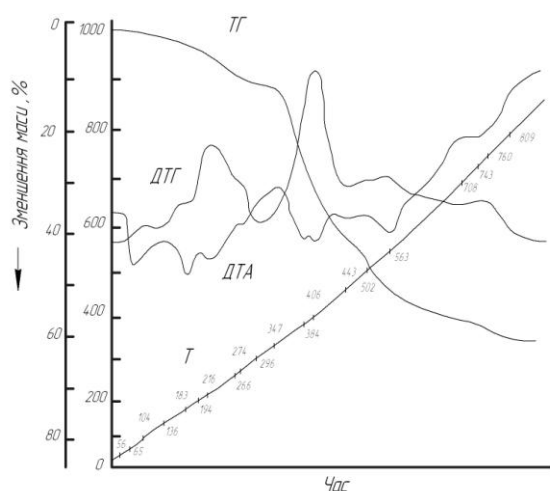


Рис. 5 – Дериватограма $\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
T – температурна крива; ДТА – диференціальна температурна крива; ТГ – термогравіметрична крива; ДТГ – диференціальна термогравіметрична крива

Таблиця 4 – Дані рентгенофазового аналізу продуктів розкладання літєвого координаційного нітрату неодиму при 960°C

$\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$					
d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %
5,60	17	2,520	95	1,762	8
4,11	44	2,296	14	1,743	19
3,61	90	2,221	14	1,710	15
3,31	12	2,060	26	1,669	26
3,07	100	2,051	28	1,642	15
3,03	19	2,045	31	1,638	14
2,994	11	2,039	31	1,631	9
2,899	42	1,907	50	1,612	19
2,806	29	1,871	16	1,606	37
2,782	36	1,837	25	1,596	19
2,750	26	1,786	20	1,519	16
2,669	46	1,774	27	1,503	15

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

Отримані емпіричні дані про атомно-кристалічну структуру, властивості, характер і стабільність теплових перетворень літєвих координаційних нітратів лантановідів відіграють важливу роль в оптимізації розробок технологій виготовлення нових багатофункціональних РЗЕ-вмісних матеріалів, які сприяють інноваційній діяльності в різних галузях; слугують для пояс-

нення та прогнозування властивостей проміжних фаз і мають як самостійну наукову, так і прикладну цінність.

Особливе значення одержана система знань набуває при формуванні наноструктурованих шаруватих перовскітоподібних сполук лантановідів і перехідних елементів, твердих розчинів на їх основі, (наприклад титану, описаних в роботах [7, 14, 21, 27] інших), з метою з'ясування взаємозв'язку між способом приготування, варіативністю методу активації систем, методологією виготовлення і фазовим складом, параметрами решіток, величиною питомої поверхні, морфологією складових частинок, каталітичною активністю зразків в фотоіндукованих реакціях розкладання води для цілей отримання водню (як альтернативного виду палива), розкладання токсичних органічних речовин, неповного окиснення вуглеводів; при отриманні інших перовскітоподібних фаз шляхом реакцій іонного обміну, що може суттєво спростувати процедури синтезу цільових продуктів.

Висновки. Одержані нові відомості про особливості атомно-кристалічної будови представників літєвих комплексних нітратів рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи ізоструктурного ряду $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La–Nd), знання про механізми, кінетику їх теплових перетворень в температурному діапазоні $25\text{--}1000^\circ\text{C}$ дозволяють розробляти методологію синтезу, знаходити прийоми впливу на процеси формування нанорозмірних багатокомпонентних оксидних матеріалів зі структурою перовскіта, граната у вигляді порошків, тонких плівок, об'ємної кераміки, компонентів композиційних матеріалів на основі перехідних елементів з використанням літій- і РЗЕ-вмісних нітратних прекурсорів, що дозволяють в залежності від складу координаційної і зовнішньої сфери прекурсорів, стану й умов їх перебування, застосованих способів активації регулювати властивості, реакційну здатність, дисперсність, морфологію і мікроструктуру як проміжних так і кінцевих продуктів синтезу.

Список літератури

1. Стороженко Д. О. Хімічна взаємодія й фазоутворення у сульфатах, нітратних, хлоридних водно-солевих системах неодиму і лужних металів / Д. О. Стороженко, О. Г. Дрючко, Н. В. Бунякіна Н.В., І. О. Іваницька // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – С. 121–126.
2. Дрючко О. Г. Хімічна взаємодія і фазоутворення у нітратних водно-солевих системах рідкісноземельних елементів і літію / О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна І. О. Іваницька // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 52 (1094). – С. 29–35.
3. Дрючко О. Г. Хімічні перетворення і властивості проміжних фаз у багатокомпонентних РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів у ході оброблення з тепловою активацією / О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна І. О. Іваницька // Вісник НТУ «ХП». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2017. – № 48 (1269). – С. 34–46.
4. Дрючко О. Г. Фізико-хімічне охарактеризування координаційних нітратів РЗЕ і лужних металів – прекурсорів оксидних поліфункціональних матеріалів / О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна та ін. // Вісник НТУ «ХП». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2018. – № 39 (1315). – С. 3–13.
5. Мазуренко Е.А. Координационные соединения металлов – прекурсоры функциональных материалов / Е. А. Мазуренко, А.И. Герасемчук, Е.К. Трунова и др. // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 7. – С. 32–37.

- 6 Белоус А. Г. Некоторые тенденции развития функциональных материалов на основе сложных оксидных систем. / А. Г. Белоус // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75, № 7. – С. 3–14.
- 7 Zhang, Q. A facile method for the synthesis of the $\text{Li}_0,3\text{La}_0,57\text{Ti}_0,3\text{O}_3$ solid state electrolyte / Q. Zhang, N. Schmidt, J. Lan et al. // Chem. Comm. – 2014. – vol. 50. – P. 5593–5596.
- 8 Гавриленко, О. М. Кристалохімічні особливості та властивості Li^+ , $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -заміщених ніобатів лантану і структурою дефектного перовскіту / О. М. Гавриленко, О. В. Пашкова, А. Г. Білоус // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 8. – С. 73–77.
- 9 Фортальнова, Е. А. Литийпроводящие оксиды: синтез, структура, электропроводящие свойства / Е. А. Фортальнова, О. Н. Гавриленко, А. Г. Белоус и др. // Рос. хим. журн. – 2008. – Т. LII, № 5. – С. 43–51.
- 10 Гавриленко, О. М. Літій-провідні матеріали на основі ніобатів і танталатів лантану: синтез, структура, властивості / О. М. Гавриленко // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 9. – С. 31–34.
- 11 Chu W-F. Ionics – a key technology for our energy and environmental needs on the rise / W-F. Chu, V. Thangadural, W. Weppner // Ionics. – 2006. – no. 12. – P. 1–6.
- 12 Ramzy, A., Thangadural, V. Tailor-Made Development of Fast Li Ion Conducting Garnet-Like Solid Electrolytes / A. Ramzy, V. Thangadural // A. Chem. Soc. – 2010. – vol. 2, no. 2. – P. 385–390.
- 13 Белоус, А. Г. Сложные оксиды металлов для сверхвысококачественных и высокопропускаемых диэлектриков / А. Г. Белоус // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 1. – С. 3–21.
- 14 Jena, H., Govindan Kutty, K.V. Studies on the ionic transport and structural investigations of $\text{La}_0,5\text{Li}_0,5\text{Ti}_0,5\text{O}_3$ perovskite synthesized by wet chemical methods and the effect of Ce, Zr substitution at Ti site / H. Jena, K.V. Govindan Kutty // J. Mater. Sci. – 2005. – vol. 40. – P. 4737–4748.
- 15 Кудренко, Е. О. Структура прекурсоров сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термолитиза растворителя / Е. О. Кудренко, И. М. Шмытько, Г. К. Струкова // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 5. – С. 924–930.
- 16 Lagaly, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds / G. Lagaly // Solid State Ionics. – 1986. – V. 22. – p. 43.
- 17 Machida, M. Photocatalytic properties of layered perovskite tantalates, MLnTa_2O_7 (M = Cs, Rb, Na, and H; Ln = La, Pr, Nd, and Sm) / M. Machida, K. Miyazaki, S. Matsushima et al. // J. Mater. Chem. – 2003. – vol. 13, no. 6. – p. 1433.
- 18 Silyukov, O. Thermogravimetry study of ion exchange and hydration in layered oxide materials / O. Silyukov, M. Chislov, A. Burovikhina et al. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2012. – vol. 110, no. 1. – P. 187–192.
- 19 Gopalakrishnan, J. Transformations of Ruddlesden-Popper oxides to new layered perovskite oxides by metathesis reactions / J. Gopalakrishnan, T. Sivakumar, K. Ramesha et al. // Chem. Phys. – 2000. – no. 9. – P. 6237–6241.
- 20 Патент РФ № 2478413 C1 МПК B01D 21/06 B01J 21/08 B01J 21/18 B01J 23/38 B01D 53/86 C02F 1/30. Композитный фотокатализатор для очистки воды и воздуха / Д.В. Козлов, Д.С. Селищев, П.А. Колинко, Е.А. Козлова. – Заявл. 01.08.2011; Опубл. 10.04.2013, Бюл. 10. – 12 с.
- 21 Gopalakrishnan, J. $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_5\text{O}_{10}$ (A = potassium or rubidium; Ln = lanthanum or rare earth): a new series of layered perovskites exhibiting ion exchange / J. Gopalakrishnan, V. Bhat // Inorg. Chem. – 1987. – vol. 26. – P.4299–4301.
- 22 Kato, M. Search for new superconductors by the Liintercalation into layered perovskites / M. Kato, T. Kajita, R. Hanakago et al. // Phys. C Supercond. – 2006. – vol. 445. – P. 26–30.
- 23 Thangadurai, V. $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd): a novel series of defective Ruddlesden-Popper phases formed by topotactic dehydration of HLnTi_4O_4 / V. Thangadurai, G. N. Subbanna, J. Gopalakrishnan // J. Chem. Commun. – 1998. – vol. 7, no. c. – P. 1299–1300.
- 24 Ranmohotti, K. G. S. Topochemical manipulation of perovskites: low-temperature reaction strategies for directing structure and properties / K. G. S. Ranmohotti, E. Josepha, J. Choi et al. // Adv. Mater. – 2011. – vol. 23, no. 4. – P. 442–60.
- 25 Sivakumar, T. Transforming $n=1$ members of the Ruddlesden-Popper phases to a $n=3$ member through metathesis: synthesis of a new layered perovskite, $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{CuTi}_2\text{O}_{10}$ / T. Sivakumar, S. Lofland, K. Ramanujachary et al. // J. Solid State Chem. – 2004. – vol. 177, no. 7. – P. 2635–2638.
- 26 Toda, K., Sato, M. Synthesis and structure determination of new layered perovskite compounds, ALaTa_2O_7 and $\text{ACa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ (A = Rb, Li) / K. Toda, M. Sato // J. Mater. Chem. – 1996. – vol. 6, no. c. – P. 1067–1071.
- 27 Schaak, R. E., Mallouk, T. E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions / R. E. Schaak, T. E. Mallouk // Chem. Mater., Society. – 2002. – P. 1455–1471.
- 28 Toda, K. Low temperature synthesis of titania and titanates / K. Toda, M. Kawakami, K. Uematsu et al. // Key Eng. Mater. – 2003. – vol. 248. – P. 107–110.
- 29 Вигдорчик, А. Г. Синтез и рентгеноструктурное исследование литиевых редкоземельных нитратов $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где Ln = La, Nd / А. Г. Вигдорчик, Ю. А. Малиновский, А. Г. Дрючко и др. // Кристаллография. – 1991. – Т. 36, В. 6. – С. 1395–1402.
- 30 Eriksson, B. Structural aspects on some rare earth nitrate hydrates in the solid state / B. Eriksson // Chemical communication. Univ. of Stockholm. – 1982. – No. 3. – P. 1–78.
- 31 Addison, C. C. Structural aspects of coordinated nitrate-groups / C.C. Addison, N. Logan, S.C. Wallwork, et al. // Quart. Rev. – 1971. – V. 25. – P. 289–322.
- 32 Шкловер, Л. П. Синтез диоксонодимата лития / Л. П. Шкловер, И. Ф. Захарченко, Л. М. Школьникова и др. // Журн. неорганической химии. – 1975. – Т. 20, № 7. – С. 1759–1761.

References (transliterated)

- 1 Storozhenko D.O., Drjuchko O.G., Bunjakina N.V. та in. Himichna vzajemodija j fazoutvorennja u sul'fatah, nitratnih, hloridnih vodno-sol'ovih sistemah neodimu i luzhnih metaliv [Chemical interaction and phase formation in sulfates, nitrate, chloride water-salt systems of neodymium and alkali metals]. Bulletin of the NTU "KhPI". 2013, no. 57 (1030), pp. 121–126.
- 2 Drjuchko O.G., Storozhenko D.O., Bunjakina N.V. та in. Himichna vzajemodija i fazoutvorennja u nitratnih vodno-sol'ovih sistemah rikdozemel'nih elementiv i litiju [Chemical interaction and phase formation in nitrate water-salt systems of rare earth elements and lithium]. Bulletin of the NTU "KhPI". 2015, no. 52 (1094), pp. 29–35.
- 3 Drjuchko O.G., Storozhenko D.O., Bunjakina N.V. та in. Himichni peretvorennja i vlastivosti promizhnih faz u bagatokomponentnih RZE-vmisnih sistemah nitratnih prekursoriv u hodi obrobennja z teplovoju aktivacieju [Chemical transformations and properties of intermediate phases in multicomponent RE-containing systems of nitrate precursors during processing with thermal activation]. Bulletin of the NTU "KhPI". Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology. 2017, no. 48 (1269), pp. 34–46.
- 4 Drjuchko O. G., Storozhenko D. O., Bunjakina N. V. та in. Fizikohimichne oharakterizuvannya koordinacijnih nitrativ RZE i luzhnih metaliv – prekursoriv oksidnih poli-funkcional'nih materialiv. [Physico-chemical characterization of coordination nitrates of REE and alkali metals - precursors of oxide polyfunctional materials]. Bulletin of the NTU "KhPI". Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology, 2018, no. 39 (1315), pp. 3–13.
- 5 Mazurenko E.A., Gerasemchuk A.I., Trunova E.K. i dr. Koordinacionnye soedinenija metallov – prekursory funkcional'nyh materialov [Coordination compounds of metals - precursors of functional materials]. Ukr. chem. journal. 2004. vol. 70, no. 7, pp. 32–37.
- 6 Belous A.G. Nekotorye tendencii razvitija funkcional'nyh materialov na osnovе slozhnyh oksidnyh system [Some trends in the development of functional materials based on complex oxide systems]. Ukr. chem. journal. 2009, vol. 75, no. 7, pp. 3–14.
- 7 Zhang Q., Schmidt N., Lan J. et al. A facile method for the synthesis of the $\text{Li}_0,3\text{La}_0,57\text{Ti}_0,3\text{O}_3$ solid state electrolyte. Chem. Com. 2014, vol. 50, pp. 5593–5596.
- 8 Gavrilenko O.M., Pashkova O.V., Bilous A.G. Kristalohimichni osoblivosti ta vlastivosti Li^+ , $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -zamiwениh niobativ lantanu i strukturoju defektного perovskitu [Crystallochemical properties and properties of Li^+ , $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -substituted niobates of lanthanum and the structure of defective perovskite]. Ukr. chem. journal. 2005, vol. 71, no. 8, pp. 73–77.
- 9 Fortal'nova E.A., Gavrilenko O.N., Belous A.G. i dr. Litijprovodjajie oksidy: sintez, struktura, jelektroprovodjajie svojstva [Lithium conductive oxides: synthesis, structure, electrically conducting properties]. Ros. chem. journal. 2008, vol. LII, no. 5, pp. 43–51.

- 10 Gavrilenko O.M. Litij-providni materiali na osnovi niobativ i tantalativ lanтанu: sintez, struktura, vlastivosti [Lithium-conductive materials based on niobates and tantalates of lanthanum: synthesis, structure, properties]. Ukr. chem. journal. 2004, vol. 70, no. 9, pp. 31–34.
- 11 Chu W-F., Thangadurai V., Weppner W. Ionics – a key technology for our energy and environmental needs on the rise. Ionics. 2006, no. 12, pp. 1–6.
- 12 Ramzy A., Thangadurai V. Tailor-Made Development of Fast Li Ion Conducting Garnet-Like Solid Electrolytes. A. Chem. Soc. 2010, vol. 2, no. 2, pp. 385–390.
- 13 Belous A.G. Slozhnye oksidy metallov dlja sverhvisokochastotnyh i vysokopronaemnyh dijelektrikov [Complex metal oxides for super-high-frequency and high-permeability dielectrics]. Ukr. chem. journal. 2008, vol. 74, no. 1, pp. 3–21.
- 14 Jena H., Govindan Kutty K.V. Studies on the ionic transport and structural investigations of $\text{LaO}_5\text{LiO}_5\text{TiO}_3$ perovskite synthesized by wet chemical methods and the effect of Ce, Zr substitution at Ti site. J. Mater. Sci. 2005, vol. 40, pp. 4737–4748.
- 15 Kudrenko E. O., Shmyt'ko Y. M., Strukova H. K. Struktura prekursorov slozhnyh oksidov RZEH, poluchennyh metodom termoliza rastvoritelya. [Structure of the precursors of the complex oxides rare-earth elements, obtained by the method of the thermolysis of the solvent]. Fizyka tverdogo tela. 2008, vol. 50, no. 5, pp. 924–930.
- 16 Lagaly G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. Solid State Ionics. 1986, vol. 22, P. 43.
- 17 Machida M., Miyazaki K., Matsushima S. et al. Photocatalytic properties of layered perovskite tantalates, MLnTa_2O_7 (M = Cs, Rb, Na, and H; Ln = La, Pr, Nd, and Sm). J. Mater. Chem. 2003, vol. 13, no. 6, P. 1433.
- 18 Silyukov O., Chislov V., Burovikhina A. et al. Thermogravimetry study of ion exchange and hydration in layered oxide materials. J. Therm. Anal. Calorim., 2012, vol. 110, no. 1, pp. 187–192.
- 19 Gopalakrishnan J., Sivakumar T., Ramesha K. et al. Transformations of Ruddlesden-Popper oxides to new layered perovskite oxides by metathesis reactions. Chem. Phys., 2000, no. 9, pp. 6237–6241.
- 20 RF Patent no. 2478413 C1 IPC B01D 21/06 B01J 21/08 B01J 21/18 B01J 23/38 B01D 53/86 C02F 1/30. Kompozitnyj fotokatalizator dlya ochistki vody i vozduha. [Composite photocatalyst for water and air purification] / D.V. Kozlov, D.S. Selishchev, P.A. Kolinko, E.A. Kozlov. – claimed. 08.01.2011; publ. 04.10.2013, Bul. 10. –12 p.
- 21 Gopalakrishnan J., Bhat V. $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (A = potassium or rubidium; Ln = lanthanum or rare earth): a new series of layered perovskites exhibiting ion exchange. Inorg. Chem., 1987, vol. 26, pp. 4299–4301.
- 22 Kato M., Kajita T., Hanakago R. et al. Search for new superconductors by the Li intercalation into layered perovskites. Phys. C Supercond. 2006, vol. 445, pp. 26–30.
- 23 Thangadurai V., Subbanna G. N., Gopalakrishnan J. $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd): a novel series of defective Ruddlesden–Popper phases formed by topotactic dehydration of HLnTiO_4 . J. Chem. Commun., 1998, vol. 7, no. c, pp. 1299–1300.
- 24 Ranmohotti K. G. S., E. Josepha E., Choi J. et al. Topochemical manipulation of perovskites: low-temperature reaction strategies for directing structure and properties. Adv. Mater., 2011, vol. 23, no. 4, pp. 442–460.
- 25 Sivakumar T., Lofland S., Ramanujachary K. et al. Transforming $n=1$ members of the Ruddlesden–Popper phases to a $n=3$ member through metathesis: synthesis of a new layered perovskite, $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{CuTi}_2\text{O}_{10}$. J. Solid State Chem., 2004, 7 vol. 177, no. 7, pp. 2635–2638.
- 26 Toda K., Sato M. Synthesis and structure determination of new layered perovskite compounds, ALaTa_2O_7 and $\text{ACa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ (A = Rb, Li). J. Mater. Chem., 1996, vol. 6, no. c, pp. 1067–1071.
- 27 Schaak R. E., Mallouk T. E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reaction. Chem. Mater., Society., 2002, pp.1455–1471.
- 28 Toda K., Kawakami M., Uematsu K. et al. Low temperature synthesis of titania and titanates. Key Eng. Mater., 2003, vol. 248, pp. 107–110.
- 29 Vigdorichik A. G., Malinovsky Yu. A., Dryuchko A. G. et al. Sintez i rentgenostrukturnoe issledovanie litievyyh redkozemel'nyh nitratov $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, gde Ln = La, Nd. [Synthesis and X-ray diffraction study of lithium rare earth nitrates $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, where Ln = La, Nd]. Crystallography, 1991, 6 vol. 36, no. 6, pp. 1395–1402.
- 30 Eriksson B. Structural aspects on some rare earth nitrate hydrates in the solid state. Chemical communication. Univ. of Stockholm, 1982, no. 3, pp. 1–78.
- 31 Addison C. C., Logan N., Wallwork S. C. et al. Structural aspects of coordinated nitrate-groups. Quart. Rev., 1971, vol. 25, pp. 289–322.
- 32 Shklover L. P., Zakharchenko I. F., Shkolnikova L. M. et al. Sintez dioksoneodimata litiya. [Synthesis of lithium dioxoneodimate]. Jour. inorganic. Chemistry. 1975, vol. 20, no. 7, pp. 1759–1761.

Надійшло (received) 11.03.2019.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Дрючко Олександр Григорович (Дрючко Александр Григорьевич, Dryuchko Oleksandr Grigorovich) – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2157-0526>; e-mail: dog.chemistry@gmail.com.

Стороженко Дмитро Олексійович (Стороженко Дмитрий Алексеевич, Storozhenko Dmytro Oleksiiovych) – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, завідувач кафедри хімії, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7920-5161>; e-mail: storchem 31415S@gmail.com.

Бунякіна Наталія Володимирівна (Бунякина Наталья Владимировна, Bunyakina Natalia Volodymyrivna) – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4241-5127>; e-mail: n.bunyakina@gmail.com.

Іваницька Ірина Олександрівна (Иваницкая Ирина Александровна, Ivanytska Iryna Oleksandrivna) – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, доцент кафедри хімії, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1148-316X>; e-mail: irina.ivanytska@gmail.com.

Ханюков Василь Олександрович (Ханюков Василий Александрович, Khaniukov Vasyl Oleksandrovych) – студент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5754-5202>; e-mail: khaniukovv@gmail.com.

Китайгора Катерина Олексівна (Китайгора Катерина Олеговна, Kytaihora Kateryna Olegivna) – студентка, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3752-0865>; e-mail: katerynakytaih@gmail.com.

К. С. РУТКОВСЬКА, А. Г. ТУЛЬСЬКА, І. В. СІНКЕВИЧ, О. Ю. БРОВІН, О. Ю. БІЛОЗЬОРОВ

МЕТОДОЛОГІЯ АКТИВАЦІЇ ПОРИСТИХ ГРАФІТОВИХ ЕЛЕКТРОДІВ

Для удосконалення існуючих процесів електрохімічного синтезу і створення нових електрохімічних технологій є розробка електродних матеріалів, що володіють високою електрокаталітичною активністю, стабільністю та повинні складатися з недефіцитних вихідних компонентів. Показана перспективність використання поруватих графітових електродів з каталітично активними покриттями платиною, оксидами вольфраму і молибдену. В якості основи електродів використовувався поруватий графіт. З метою інтенсифікації процесу проводили активацію графіту ПГ-50. Для збільшення каталітичної активності, а також питомої поверхні електрода на поверхню графітових електродів осаджували активний вуглець (АВ). Наступною стадією активації було нанесення на розвинену вуглецеву поверхню активуючих компонентів (платина і оксиди перехідних металів – RuO₂, MoO₃, WO₃). Суттєвий вплив на електрохімічну активність катодів робить ступінь обгару вугілля в порах, що підвищується за рахунок збільшення числа просочень електродів розчином концентрованої азотної кислоти з випалом після кожного просочення. Наступний етап активації електрода – нанесення каталітично активного шару Pt, RuO₂, MoO₃, WO₃ методом термічного розкладання. Метод повністю відповідає вимогам, що пред'являються до оксидно-металевих електродів для електролізу водних розчинів хлориду натрію. Крім того, метод дозволяє регулювати кількість активних добавок які наносяться. Випробування зносостійкості проводили в лабораторних умовах гравіметричним методом. Наведені дані дозволяють обґрунтувати технологічні параметри електроду і прогнозувати тривалість роботи композиційного катодного покриття. При зносі покриття вище 40...45 % відбувається різке зростання потенціалу катоду, що вказує на необхідність зупинки електролізера і проведення робіт з нанесення активного композиційного покриття на графітову основу. По розрахункам струму обміну каталітично активні покриття розташувалися в наступний ряд АВ+RuO₂ > АВ+Pt > АВ+MoO₃ > АВ+WO₃ > АВ. Це вказує, що найбільшу каталітичну активність мають композиційні покриття на основі активованого вуглецю у суміші з RuO₂.

Ключові слова: графітовий електрод, газодифузійний електрод, каталітичне покриття, активація, осадження, активні добавки.

Е. С. РУТКОВСКАЯ, А. Г. ТУЛЬСКАЯ, И. В. СЕНКЕВИЧ, А. Ю. БРОВИН, А. Ю. БЕЛОЗЁРОВ

МЕТОДОЛОГИЯ АКТИВАЦИИ ПОРИСТЫХ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Для усовершенствования существующих процессов электрохимического синтеза и создания новых электрохимических технологий является разработка электродных материалов, обладающих высокой электрокаталитической активностью, стабильностью и должны состоять из дефицитных исходных компонентов. Показана перспективность использования пористых графитовых электродов с каталитически активными покрытиями платиной, оксидами вольфрама и молибдена. В качестве основы электродов использовался пористый графит. С целью интенсификации процесса проводили активацию графита ПГ-50. Для увеличения каталитической активности, а также удельной поверхности электрода на поверхность графитовых электродов осаждали активный углерод (АВ). Следующей стадией активации было нанесение на развитую углеродную поверхность активизирующих компонентов (платина и оксиды переходных металлов – RuO₂, MoO₃, WO₃). Существенное влияние на электрохимическую активность катодов делает степень обгара угля в порах, что повышается за счет увеличения числа пропиток электродов раствором концентрированной азотной кислоты с обжигом после каждого пропитки. Следующий этап активации электрода - нанесение каталитически активного слоя Pt, RuO₂, MoO₃, WO₃ методом термического разложения. Метод полностью соответствует требованиям, предъявляемым к оксидно-металлическим электродам для электролиза водных растворов хлорида натрия. Кроме того, метод позволяет регулировать количество активных добавок, которые наносятся. Испытания износостойкости проводили в лабораторных условиях гравиметрическим методом. Приведенные данные позволяют обосновать технологические параметры электролиза и прогнозировать продолжительность работы композиционного катодного покрытия. При износе покрытия выше 40...45 % происходит резкий рост потенциала катода, что указывает на необходимость остановки электролизера и проведения работ по нанесению активного композиционного покрытия на графитовую основу. По расчетам Потребляемый ток обмена каталитически активные покрытия расположились в следующий ряд АУ+RuO₂ > АУ+Pt > АУ+MoO₃ > АУ+WO₃ > АУ. Это указывает, что наибольшую каталитическую активность имеют композиционные покрытия на основе активированного углерода в смеси с RuO₂.

Ключевые слова: графитовый электрод, газодиффузионный электрод, каталитическое покрытие, активация, осаждение, активные добавки.

К. S. RUTKOVSKA, A. G. TULSKAYA, I. V. SENKEVICH, A. Y. BROVIN, A. Y. BELOZEROV

ACTIVATION OF POROUS GRAPHITE ELECTRODES

The development of electrode materials is necessary to improve the existing processes of electrochemical synthesis and the creation of new electrochemical technologies. Electrode materials must have high electrocatalytic activity, stability and consist of deficient initial components. Prospects for the use of porous graphite electrodes with catalytically active coatings of platinum, tungsten and molybdenum oxides are showed. Porous graphite was used as the basis of the electrodes. The activation of graphite PG-50 was carried out with the aim of intensifying the process. Active carbon (AH) was precipitated on the surface of graphite electrodes to increase the catalytic activity as well as the specific surface of the electrode. The next stage of activation was the deposition of activating components onto the developed carbon surface (platinum and oxides of transition metals – RuO₂, MoO₃ and WO₃). A significant influence on the electrochemical activity of cathodes makes the degree of coal burnout in pores. The degree of burning increases by increasing the number of impregnations of the electrodes with a solution of concentrated nitric acid with roasting after each impregnation. The next stage of electrode activation is the deposition of a catalytically active layer of Pt, RuO₂, MoO₃ and WO₃ by the method of thermal decomposition. The method fully complies with the requirements for oxide metal electrodes for the electrolysis of aqueous solutions of sodium chloride. In addition, the method allows you to adjust the amount of active additives that are applied. Tests of wear resistance were performed under laboratory conditions by the gravimetric method. These data allow us to justify the technological parameters of electrolysis and predict the duration of the composite cathode coating. When the coating is worn above 40...45 %, a sharp increase in the cathode potential occurs. This indicates the need to stop the electrolyzer and work on the application of the active composite coating on a graphite base. According to calculations, the consumed exchange current of the catalytically active coatings is located in the next row AH+RuO₂ > AH+Pt > AH+MoO₃ > AH+WO₃ > AH. This indicates that composite coatings based on activated carbon mixed with RuO₂ have the highest catalytic activity.

Keywords: graphite electrode, gas diffusion electrode, catalytic coating, activation, deposition, active additives.

© Рутковська К. С., Тульська А. Г., Сінкевич І. В., Бровін О. Ю., Білозьоров О. Ю., 2019

Вступ. Одним із шляхів удосконалення існуючих електрохімічних виробництв і створення нових електрохімічних технологій є розробка електродних матеріалів, що володіють високою електрокаталітичною активністю, стабільністю та повинні складатися з недефіцитних вихідних компонентів. Важливою властивістю є також специфічність електрокаталітичної дії і селективне прискорення електродом-каталізатором даної електрохімічної реакції. Застосування каталізаторів на основі благородних металів для великомасштабного виробництва недоцільно через їхню дороговизну й дефіцитність.

В області технічного електролізу найбільш важливим завданням являються економія електроенергії, підвищення селективності, стабільності і зниження вартості електродів. Можливі два шляхи досягнення зазначеної мети. Удосконалення електролізерів і технологій існуючих способів електролізу. А також, шляхом заміни одного електродного процесу іншим з отриманням тих же або більш цінних продуктів електрохімічного синтезу [1]. Більш перспективним є другий шлях, який дозволить досягти докорінного поліпшення показників в частині зниження витрат електроенергії. Одним з таких шляхів є застосування кисневої (повітряної) деполяризації на пористих електродах [2]. Такий спосіб електролізу дає можливість отримувати більш високі концентрації водних розчинів гіпохлориту натрію при значно нижчих потенціалах катода, що має привести до різкого зниження напруги на електролізері в цілому.

Більшість зазначених вимог може бути задоволено при створенні електродів на основі вуглецевих матеріалів. Тому в електрохімічних процесах поширене використання електродного графіту у якості катодного матеріалу [3–5]. Такий електрод має добре розвинену реакційну поверхню, що дозволяє підвищити продуктивність процесу електролізу. Для підвищення продуктивності анодного процесу необхідно досліджувати вплив «активного вуглецю», нанесеного на поверхню пористого графіту для збільшення адсорбційної здатності. Вуглецеві нановолокна і нанотрубки мають на своїй поверхні велику кількість ненасичених зв'язків, що робить їх більш активними з хімічної точки зору в порівнянні з іншими вуглецевими матеріалами [6–8].

Для інтенсифікації електрохімічних процесів використовують різні типи пористих електродів. Виконаними раніше дослідженнями показано [2], що серед усіх видів графіту найбільш підходящим є графіт ПГ–50, що має високу (~50 %) і однорідну поруватість. Порівняно однорідна поруватість цього виду графіту дозволяє використати його для роботи в газодифузійному режимі.

Методика. В якості основи електродів використовували пористий графіт. Графіт випускається у вигляді циліндрів діаметром 100, 130, 155, 200, 230, 270, 300 мм і висотою 160–260 мм. Графіт ПГ–50 має високу хімічну стійкість в широкому діапазоні концентрацій. Його поруватість становить 50 %, що дозволяє використовувати його в якості основи газодифузійного електроду. Геометрія заготовок графіту

передбачає виготовлення електродів і електролізних осередків круглої форми.

При виробництві графіту марки ПГ–50 в шихту вводяться спеціальні пороутворюючі добавки, які при випалюванні та графітації випаровуються, що призводить до утворення великої кількості наскрізних макропор, що забезпечують розвинену поверхню. Властивості поруватого графіту ПГ–50 наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Властивості поруватого графіту ПГ–50

Показники	Параметри	
Густина, кг/м ³	950...1100	
Поруватість, %	48...57	
Межа міцності при стисненні, 10 ⁻⁶ Н·м ⁻²	8...14	
Модуль пружності, Н·м ⁻²	1,1...1,5	
Питома теплоємність, Дж м ⁻¹ ·ч ⁻¹ ·К ⁻¹	500 °С	0,29
	1500 °С	0,41
Коефіцієнт теплопровідності	500 °С	100,5
	1500 °С	53,6
Середній коефіцієнт термічного розширення, 1 К	500 °С	4,3
	1500 °С	5,7

Недоліком графіту є його інертність в електрохімічних процесах [9–11]. З метою інтенсифікації процесу проводили активацію графіту ПГ–50. Для збільшення каталітичної активності, а також питомої поверхні електрода на поверхню графітових електродів осаджували активний вуглець (АВ).

Наступною стадією активації було нанесення на розвинену вуглецеву поверхню активуючих компонентів (платина і оксиди перехідних металів – RuO₂, MoO₃, WO₃).

Осадження АВ в порах і його активацію здійснювали за наступною методикою. Зразки з графіту ПГ–50 просочували під вакуумом 0,075–0,15 Па у розчині, що містить 800–1000 г/дм³ цукру, до припинення газовиділення. З зовнішньої поверхні заготовки знімали плівку розчину фільтрувальної папером. Потім просочені електроди сушили до повного видалення вологи й далі нагрівали в електропечі до 300–400 °С. За цієї температури висаджений у порах графіту цукор перетворюється у вугілля. Обвуглювання вели до припинення газовиділення. Експериментально встановлено, що дворазова просочення графіту розчином полісахаридів з подальшим обвуглюванням дозволяє отримати заготовки з вмістом неактивного вуглецю в порах графіту 15–18 % від початкової ваги електрода.

У літературі наведено найбільш поширені методи активації вуглецю [7, 10], де в якості активатора при високій температурі застосовують водяну пару, CO₂, NH₃, SO₂ і т.д. Високо активований вуглець також може бути отриманий при певній обробці неактивного вугілля концентрованою нітратною кислотою з подальшим випалюванням. Тому активування вуглецю в образах здійснювалося просоченням електродів з неактивним вуглецем концентрованою нітратною кислотою протягом 10 хвилин з наступним прожарю-

ванням в атмосфері азоту при температурі 1100...1150 К тривалістю в 30 хвилин. В цьому випадку процес активації зводиться до взаємодії між нітратною кислотою і продуктами її розкладання з поверхнею вуглецю і видалення неактивних плівок вуглеводнів з утворенням великої кількості макропор. Кислота і її продукти розпаду, що утворюються у великій кількості при високій температурі, є дуже сильними активаторами. Так як розчин кислоти при просочуванні проникає на всю глибину електрода, активування вуглецю відбувається у всьому обсязі пор.

Суттєвий вплив на електрохімічну активність катодів робить ступінь обгару вугілля в порах, що підвищується за рахунок збільшення числа просочень електродів розчином концентрованої азотної кислоти з випалом після кожного просочення. Як показали проведені досвіди, активність підвищується зі збільшенням ступеня обгару від 21 до 66 %. Підвищення ступеня обгару до 80 % приводить до погіршення характеристик електрода.

Наступним етапом активації електрода було нанесення каталітично активного шару Pt, RuO₂, MoO₃, WO₃ методом термічного розкладання [7, 12]. Такий метод повністю відповідає вимогам, що пред'являються до малозношувальних оксиднометалевих електродів для електролізу водних розчинів хлориду натрію: можливість регулювання складу композиційного покриття в широкому діапазоні концентрацій компонентів. Крім того, метод дозволяє регулювати кількість активних добавок, що наносяться.

Для нанесення WO₃ на пористі графітові електроди їх просочували насиченим розчином вольфраму амонію, сушили до постійної ваги при температурі 370–380 К. Потім обробляли концентрованою хлорводневою кислотою для одержання з вольфраму амонію вольфрамової кислоти й сушили до постійної ваги. Таку обробку повторювали до нанесення необхідної кількості вольфрамової кислоти. Після цього електроди піддавали термічній обробці при 620–673 К. Зміст оксиду вольфраму визначали за різницею в масі активованих електродів і графітових матриць до обробки. Одержували електроди зі змістом WO₃ від 0,5 до 1,90 %.

Аналогічний метод застосовували для активації електродів оксидами молібдену. Для активації використали молібдат амонію – (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O. Після термообробки на електродах виявлене утворення не тільки MoO₃ але й деяка кількість продуктів його часткового відновлення, тобто утворилася, судячи з кольорів, молібденова синь, що представляє суміш оксидів молібдену, у яких ступінь його окислювання становить +5 й +6.

Активацію електродів платиною проводили шляхом просочення під вакуумом графітових електродів з активованим вугіллем у водяному розчині платинохлористоводневої кислоти з наступним сушінням і термічною обробкою в атмосфері водню при температурі 673 К. Одержували електроди зі змістом платини від 0,16 до 3 мг·см⁻¹. Для активації електродів оксидами рутенію просочення електродів проводили в кислому розчині оксихлориду рутенію с наступною термічною обробкою на повітрі за температури 673–723 К. Вміст каталізатора в анодах в перерахунку на RuO₃ склав 0,07–2 мг·см⁻².

Графітову основу, активовану АУ, просочують в розчині для отримання каталітично активного шару платини або оксиду металу. Склад розчинів наведено в табл. 2.

Таблиця 2 – Склад розчинів для нанесення активного оксиднометалевого покриття

Покриття	Компоненти розчину	Зміст компонентів, (г·дм ⁻³)
Pt	H ₂ PtCl ₆	100
	Ізопропиловий спирт	3...5
RuO ₂	Ru(OH)Cl ₃	130...150
	HCl	30...36
	Ізопропиловий спирт	3...5
MoO ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	350...400
	NH ₄ OH	10...16
WO ₃	(NH ₄) ₂ WO ₄	350...400
	NH ₄ OH	10...16

Після просочення графітовий катод знову піддають термічному розкладанню без доступу кисню при температурі 500...600 К. Це дозволяє отримати в порах катоду шар Pt, RuO₂, MoO₃ або WO₃, відповідний розчину, в якому проводилася обробка.

Для визначення кінетичних параметрів процесу вище перелічені каталітичні покриття наносилися на електрод з полірованої платини з поверхнею 1 см².

Методика електрохімічних випробувань. Дослідження кінетики відновлення кисню на пористих активованих графітовуглецевих катодах і виділення водню на різних катодних матеріалах проводили методом потенціодинамічних вимірів із застосуванням потенціостату ПІ-50-1.

Електрохімічна ячійка представляла U-образну посудину, розділену двома скляними діафрагмами для відділення католіту від аноліту. У між діафрагмовий простір подавали електроліт, протиток якого перешкоджав проникненню катодних продуктів електролізу в анодний простір. Досліджуваній електрод діаметром 20–26 мм і товщиною 4–5 мм укріплювався у касеті із фторопласту, що забезпечувало герметичність і можливість швидкої зміни електродів.

В якості електрода порівняння використовувався хлоридсрібний електрод. Ячійка й електрод порівняння термостатували в термостаті. При знятті гальваностатичних залежностей замірювання потенціалів проводилося з точністю до 1 мВ, причому потенціал електрода вважався сталим, якщо зміна його за 5 хвилин не перевищувала 1–2 мВ. Значення потенціалів у всіх випадках виражено у вольтах щодо нормального водневого електрода. При вивченні катодної деполаризації повітря подавали до тильної сторони електрода, що працює в газодифузійному режимі. Електродні процеси вивчали в 3 моль·дм⁻³ розчині хлориду натрію при температурах від 20 до 80 °С.

Для пояснення особливостей механізму електродних процесів знімали циклічні вольтамперні залежності. Циклограми одержували на потенціостаті ПІ-50-1. Циклічні вольтамперні характеристики знімали від стаціонарного потенціалу в катодну область до потенціалів виділення водню, потім змінювали полярність і поляризували електрод в анодну область до

потенціалів розчинення металу або виділення кисню. Швидкість розгорнення від 1 до 40 мВ/с. Запис вольтамперної характеристики повторювали не менш 3-х разів.

Методика дослідження зносостійкості матеріалів. Дослідження зносостійкості проводили на зразках матеріалів у лабораторних умовах. Основним фактором, що визначає можливість використання пористого графіту ПГ-50 в якості катодного матеріалу, є його стійкість в хлоридних розчинах.

Зразки матеріалів випробовували гравіметричним й електрохімічним методами. Вагові випробування проводили в скляних колбах у розчині хлориду натрію. Для підтримки заданої температури колби термостатували. Зразки металевих сплавів випробовували шліфовані або в стані поставки. Найбільш перспективні з погляду застосування зразки матеріалів випробовували при накладенні катодної поляризації. Поруваті матеріали після випробувань промивали дистильованою водою, вимочували, змінюючи воду, до нейтральної реакції, сушили до постійної ваги. По втраті зразків у масі обчислювали ваговий показник швидкості показник швидкості:

$$K_g = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (1)$$

де K_g – ваговий показник швидкості зносу, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$;
 Δm – втрати зразка в масі, г;
 S – площа зразка, м^2 ;
 τ – тривалість випробувань, години.

Результати дослідження. Кількість АУ, нанесеного за один цикл активації, становило 9...12 $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$ зразка ПГ-50. Зміст АУ в порах має суттєвий вплив на електрохімічний активність електродів. Зміст АУ підвищується за рахунок збільшення кількості просочень електродів розчином концентрованої нітратної кислоти з термічним розкладанням після кожної просочення.

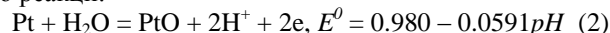
На підставі експериментальних даних було встановлено, що активність підвищується зі збільшенням вмісту АУ від 10 до 35 $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$. Збільшення вмісту АУ вище 40 $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$ призводить до погіршення характеристик електроду.

При оптимальному вмісті АУ близько 35...39 $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$ для вільного протікання реакції стає доступною найбільша частина поверхні електроду. Подальше збільшення кількості АУ призводить до вигорання дрібних пор, які надають розвинену поверхню поруватій структурі катоду.

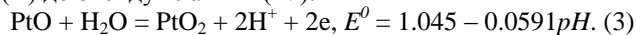
Для дослідження впливу активації поверхні ПГ-50 наступними речовинами Pt, RuO₂, MoO₃, WO₃ і АУ їх наносилися на поліровану платину. Поляризаційні залежності, отримані в розчині 3 моль/дм⁻³ хлориду натрію, при температурі 293 К показують, що всі, використані в якості активаторів, речовини каталізують процес виділення кисню в порівнянні з графітом.

Платина була обрана як матеріал, механізм і кінетика електродного процесів на якому в хлоридних розчинах добре вивчені. Отримані циклічні залежності на полірованій платині показують, що зростання анодної щільності струму відбувається при

$E > 0,7...0,8$ В. Такому зростанню щільності струму в хлоридном розчині відповідає формування на поверхні полірованої платини моношару оксиду платини (II) по реакції:



Кількість моно шарів PtO збільшується з ростом потенціалу. Максимум щільності струму доводиться на 1,05 В, що відповідає окисленню оксиду платини (II) до оксиду платини (IV):



При подальшій поляризації поверхня платинового електроду пасивується аж до потенціалів виділення кисню. Пік на зворотному ході циклічної залежності при 0,9 В викликаний відновленням оксидів на поверхні Pt електроду. При катодній поляризації, в діапазоні потенціалів відновлення кисню, електродні процеси відбуваються на поверхні платини.

При збільшенні вмісту АУ до 35 $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$ відбувається активація поверхні пор в обсязі графітового зразка. Збільшення вмісту активованого вугілля понад 39 $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$ призводить до зниження швидкості процесу за рахунок забивання дрібних пор графітового зразка і зниження робочої поверхні поруватого катоду, а також за рахунок збільшення гідрофобності покриття.

Для з'ясування можливості подальшої інтенсифікації катодного процесу після активації АУ вивчали вплив добавок, які мають іншу природу. Циклічні вольтамперні залежності показали, що при використанні платини починаючи з другого циклу циклічних досліджень процес протікає на окисленій платиновій поверхні. Тому для дослідження, крім платини, було обрано такі матеріали: оксиди рутенію, вольфраму і молібдену.

Кількість платини для активації було вибрано в діапазоні 1,8...2,1 $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$. Подальше збільшення вмісту платини не приводило до підвищення каталітичної активності катоду в досліджуваному процесі

Подальші дослідження спрямовані на вивчення каталітичної активності композиційних покриттів на основі активованого вугілля і RuO₂. Дослідження впливу кількості діоксиду рутенію в композиційному покритті були проведені аналогічно дослідженням кількості платини.

Встановлено, що збільшення вмісту діоксиду рутенію в композиційному покритті до 1,8...2,1 $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$ сприяє зниженню анодного потенціалу. Подальше збільшення кількості RuO₂ в композиційному покритті не впливає на значення катодного потенціалу. Тому подальші дослідження проводилися в композиційному покритті складу: АУ – 35...39 $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$, RuO₂ – 1,8...2,0 $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$.

Аналіз результатів по дослідженню каталітичної активності оксиднометалітичних покриттів газодифузійних катодів показав, що композиції АУ+WO₃ і АУ+MoO₃ виявляють більш низьку активність виділення кисню в розчинах хлориду натрію, ніж композиції АУ+Pt, АУ+RuO₂.

Збільшення вмісту каталітично активних добавок в зразках графітових електродів призводило до зростання каталітичної активності катодів до досягнення

максимального значення. Встановлено кількість добавок, які відповідають максимальним значенням каталітичної активності, ($\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$): активоване вугілля – 35...39; WO_3 – 3,8...4,0; Pt – 1,8...2,0; MoO_3 – 13...15; RuO_2 – 1,8...2,1.

Для технічної реалізації процесу важливе значення має стійкість застосовуваних анодних матеріалів в концентрованих розчинах хлориду натрію.

Випробування зносостійкості проводили в лабораторних умовах. Для дослідження використовували зразки поруватого графіту ПГ–50, активовані і активовані композиціями $\text{AU}+\text{Pt}$, $\text{AU}+\text{RuO}_2$, $\text{AU}+\text{WO}_3$, $\text{AU}+\text{MoO}_3$. Результати випробувань зносостійкості досліджуваних електродних матеріалів стійкості графіту ПГ–50 гравіметричним методом в діапазоні концентрацій NaCl і з урахуванням подачі повітря наведені в табл. 3.

Наведені дані показують, що збільшення температури призводить до зростання зносу композиційного покриття. Найбільш істотний знос відповідає температурі 298 К. Отримані результати дозволяють обґрунтувати технологічні параметри електролізу і прогнозувати тривалість роботи композиційного покриття.

При зносі покриття вище 40...45 % відбувається різке зростання потенціалу анода, що вказує на необхідність зупинки електролізера і проведення робіт з нанесення активного композиційного покриття на графітову основу.

Таблиця 3 – Вплив концентрації NaCl і подачі повітря на зносостійкість газодифузійного електроду

Вид електроду	Умови випробувань		Тривалість випробувань, ч	Ваговий показник швидкості зносу, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$
	Концентрація NaCl , моль/дм ³	Температура, К		
ПГ–50	3	290...298	240	0,004...0,005
ПГ–50, АВ+ Pt				0,009...0,011
ПГ–50, АВ+ RuO_2				0,01...0,012
ПГ–50, АВ+ MoO_3				0,044...0,052
ПГ–50, АВ+ WO_3				0,017...0,02

Висновки. Обґрунтовано склад активних покриттів газодифузійних електродів, які забезпечують максимальне зниження потенціалу електрода, його високу електропровідність і зносостійкість.

По розрахункам стуму обміну каталітично активні покриття розташувалися в наступний ряд $\text{AB}+\text{RuO}_2 > \text{AB}+\text{Pt} > \text{AB}+\text{MoO}_3 > \text{AB}+\text{WO}_3 > \text{AB}$. Це вказує, що найбільшу каталітичну активність мають композиційні покриття на основі активованого вуглецю у суміші з RuO_2 . На підставі отриманих результатів, найбільш перспективними для подальших досліджень обрані аноди на основі ПГ–50 з композиціями $\text{AU}+\text{Pt}$ і $\text{AU}+\text{RuO}_2$.

Для проведення електролізу з метою отримання водню з мінімальною витратою електроенергії в якос-

ті анода рекомендується графітова основа, активована композицією AU (35...39 $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$) + RuO_2 (1,8...2,1 $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$).

Список літератури

1. Гиренко Д. В., Николенко Н. В., Величенко А. Б. Электролиз разбавленных растворов NaCl в присутствии гидрокарбоната натрия в электролизере с диафрагмой // Вопр. химии и хим. технологии. 2015. № 3. С. 4–9.
2. Рутковська К. С., Тульський Г. Г., Сінкевич І. В., Артеменко В. М. Застосування газодифузійного катоду в електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію. Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. Харків: НТУ «ХПІ». 2018. № 39 (1271). С. 23–26.
3. Гиренко Д. В., Пилецкая А. А., Величенко А. Б. Электролиз низкоконцентрированных растворов хлорида натрия в электролизере с неразделенным электродным пространством. Влияние концентрации NaCl // Вопр. химии и хим. технологии. 2013. № 3. С. 199–204.
4. Kushmyruk A. I., Kosohin O. V., Linyucheva O. V., Reveko V. A., Miroshnichenko Yu. S. Electrochemical behavior of porous titanium electrodes in phosphoric acid. Materials Science. 2015, vol. 51, no. 3, pp. 429–435.
5. Kushmyruk A. I., Linyucheva O. V., Kosohin O. V., Miroshnichenko Yu. S., Kushmyruk T. S. Electrochemical Behavior of Porous Titanium Structures in Phosphoric Acid in the Presence of Ions of Copper (II). Materials Science. 2017, vol. 52, no. 5, pp. 675–679.
6. Воробец В. С., Колбасова И. Г., Линючева О. В., Карпенко С. В., Алонцева В. В. Синтез и электрокаталитические свойства наноструктурных пленок на основе $\text{TiO}_2\text{-Nd}$. Хімія, фізика та технологія поверхні. 2016. Т. 6, № 1. С. 59–64.
7. Бервицкая О. С., Полищук Ю. В. Композиционные покрытия никель углеродный материал. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: Monograph. Kyiv: KNUITD. 2016, pp. 122–126.
8. Staser J. A., Goresek M. B., Weidner J. W. Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer. Journal of the Electrochemical Society. 2010, vol. 6, no 157, pp. 952–958.
9. Saldan I., Dobrovetska O., Sus L., Makota O., Pereviznyk O., Kuntiy O. Electrochemical synthesis and properties of gold nanomaterials. Journal of Solid State Electrochemistry, 2018, vol 22, no 3, pp. 637–656.
10. Saldan I., Girella A., Milanese C., Fratini E., Dobrovetska O., Levchuk I., Kuntiy O. Size and distribution of palladium nanoparticles electrodeposited on graphite. Functional materials. 2018, vol. 25, no1, pp 82–87.
11. Gupta S., Zhao S., Ogoke O. Lin Y., Xu H., Wu G. Engineering Favorable Morphology and Structure of Fe-N-C Oxygen-Reduction Catalysts through Tuning of Nitrogen/Carbon Precursors. ChemSusChem. 2017, vol 10, no 4, pp. 774–785.
12. Chen Y., Ji S., Wang Y., Dong J., Chen W., Li Z., Shen R., Zheng L., Zhuang Z., Wang D., Li Y. Isolated single iron atoms anchored on N-doped porous carbon as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. Angewandte Chemie International Edition. 2017, vol. 56, no 24, pp. 6937–6941.

References (transliterated)

1. Girenko D. V., Nikolenko N. V., Velichenko A. B. Elektroliz razbavlenykh rastvorov NaCl v prisutstvii gidrokarbonata natriya v elektrolizere s diafragmoy [The electrolysis of dilute NaCl solutions in the presence of sodium hydrocarbonate in an electrolytic cell with a diaphragm]. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2015, no. 3, pp. 4–9.
2. Rutkovska K. S., Tulsy G. G., Sinkevich I. V., Artemenko V. M. Zastosuvannya gazodifuzijnogo katodu v elektrohimičnomu sintezi gipohloritu natriyu. [Application of a gas diffusion cathode in electrochemical synthesis of sodium hypochlorite] Visnyk NTU «KhPI» Seriya: Himiya, himichna tekhnologiya ta ekologiya [Bulletin of the National Technical University «KhPI». Series: Chemistry, chemical technology and ecology], Kharkov, NTU «KhPI» Publ., 2018, no 39 (1271), pp. 23–26.
3. Girenko D. V., Piletska A. O., Velichenko A. B. Elektroliz nizkokontsentririvanykh rastvorov khlorida natriya v elektrolizere s nerazdelennym elektrodnyim prostranstvom. Vliyaniye

- konzentratsii NaCl [Electrolysis of sodium chloride dilute solutions in an undivided cell. NaCl concentration influence]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2013, no. 3, pp. 199–204.
4. Kushmyruk A. I., Kosohin O. V., Linyucheva O. V., Reveko V. A., Miroschnichenko Yu. S. Electrochemical behavior of porous titanium electrodes in phosphoric acid. *Materials Science*. 2015, vol.51, no.3, november., pp. 429–435.
 5. Kushmyruk A. I., Linyucheva O. V., Kosohin O. V., Miroschnichenko Yu. S., Kushmyruk T. S. Electrochemical Behavior of Porous Titanium Structures in Phosphoric Acid in the Presence of Ions of Copper (II). *Materials Science*. 2017, vol. 52, no.5, pp. 675–679.
 6. Vorobec V. S., Kolbasova I. G., Linyucheva O. V., Karpenko S. V., Alonceva V. V. Sintez i ehlektrokataliticheskie svoystva nanostrukturnykh plenok na osnove TiO₂-Nd [Synthesis and electrocatalytic properties of TiO₂-Nd nanostructured films]. *Chemistry, physics and surface technology*. 2016, vol. 6, №1, pp. 59–64.
 7. Bervickaya O. S., Polishchuk Y. V. Kompozicionnye pokrytiya nikel' uglerodnyj material [Composite nickel coatings carbon material]. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: Monograph*. Kyiv: KNUVD. 2016, pp. 122–126.
 8. Staser J. A., Gorensk M. B., Weidner J. W. Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer. *Journal of the Electrochemical Society*. 2010, vol. 6, no 157, pp. 952–958.
 9. Saldan I., Dobrovetska O., Sus L., Makota O., Pereviznyk O., Kuntiyi O. Electrochemical synthesis and properties of gold nanomaterials. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, vol 22, no 3. pp. 637–656.
 10. Saldan I., Girella A., Milanese C., Fratini E., Dobrovetska O., Levchuk I., Kuntiyi O. Size and distribution of palladium nanoparticles electrodeposited on graphite. *Functional materials*. 2018, vol. 25, no1, pp 82–87..
 11. Gupta S, Zhao S, Ogoko O, Lin Y, Xu H, Wu G. Engineering Favorable Morphology and Structure of Fe-N-C Oxygen-Reduction Catalysts through Tuning of Nitrogen/Carbon Precursors. *ChemSusChem*. 2017, vol 10, no 4, pp. 774–785.
 12. Chen Y., Ji S., Wang Y, Dong J., Chen W., Li Z., Shen R., Zheng L., Zhuang Z., Wang D., Li Y. Isolated single iron atoms anchored on N-doped porous carbon as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie International Edition*. 2017, vol. 56, no 24, pp. 6937–6941.

Надійшло (received) 22.02.2019.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Рутковська Катерина Сергіївна (Rutkovskaya Ekaterina Sergeevna, Rutkovska Katerina Sergeevna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0460-1906>; e-mail: rutkovskaya9@gmail.com.

Тульська Альона Геннадіївна (Tul'skaya Al'ena Gennadiyevna, Tulskaaya Alena Gennadiyevna) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3982-6996>; e-mail: fuel.khpi@gmail.com.

Сінкевич Ірина Валеріївна (Senkevich Irina Valerievna, Senkevich Irina Valerievna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технологія переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6089-0266>; e-mail: ivsaam@gmail.com.

Бровін Олександр Юрійович (Brovin Aleksandr Yurievych, Brovin Aleksandr Yurievych) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9064-1199>; e-mail: postbox.brovin@gmail.com.

Білозеров Олександр Юрійович (Belozеров Aleksandr Yurievych, Belozerov Aleksandr Yurievych) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; м. Харків, Україна; e-mail: leshuy.alex@gmail.com.

Н.Ю. МАСАЛІТИНА, А.С. САВЕНКОВ, О.М. БЛИЗНЮК, О.М. ОГУРЦОВ, М.Ф. КЛЕЩЕВ

РОЗРОБКА НОВИХ ФОРМ КАТАЛІТИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ В РЕАКТОРАХ ОКИСНЕННЯ АМОНІАКУ З НЕРУХОМОМ ЗЕРНИСТИМ ШАРОМ

Секціонування співвісними циліндрами з проникними стінками та радіальними перегородками дозволяє значно зменшити ступінь нерівномірності газорозподілу по перетину нерухомого зернистого шару в контактних апаратах двоступеневого окиснення аміаку у виробництві азотної кислоти. Дослідження впливу геометричних характеристик зерна каталізатора на технологічні параметри процесу окиснення амоніаку для різних форм зерна каталізатора показали, що завантаження другого ступеня реактора оксидним каталізатором з оптимальними розмірами зерна дозволить на 30 % зменшити необхідну кількість каталізатора при заданій продуктивності реактора. Розроблені рекомендації щодо вибору оптимальних розмірів зерен різної форми для розроблених мультиоксидних каталізаторів Co-Fe-Ce-O, Co-Zr-Cr-Li-O і Fe-Zr-Mn-Bi-O та застосування секціонування для покращення рівномірності газорозподілу по перетину нерухомого зернистого шару каталізатору можуть бути використані для розробки нових і оптимізації роботи існуючих реакторів для двоступеневого окиснення аміаку і прогнозування їх роботи на основі встановлення взаємозв'язку фізико-хімічних характеристик, кінетичних параметрів і дифузійних ускладнень процесу в нерухомому шарі каталізатора. Застосування нових форм каталітичних елементів у реакторах з двоступеневим каталізатором дозволить оптимізувати процес окиснення NH_3 у виробництві нітратної кислоти за рахунок зменшення завантаження металів платинової групи, зменшення кількості шкідливих викидів, зокрема потужного парникового газу N_2O за рахунок збільшення виходу NO як цільового продукту та зниження енергоємності виробництва в цілому.

Ключові слова: окиснення амоніаку, контактний апарат, нерухомий зернистий шар, нітрогену(II) оксид, мультиоксидні каталізатори, каталітична активність, зерно каталізатору, парниковий газ N_2O .

Н.Ю. МАСАЛИТИНА, А.С. САВЕНКОВ, О.Н. БЛИЗНЮК, О.Н. ОГУРЦОВ, Н.Ф. КЛЕЩЁВ

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ФОРМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕАКТОРАХ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА С НЕПОДВИЖНЫМ ЗЕРНИСТЫМ СЛОЕМ

Секционирование соосными цилиндрами с проницаемыми стенками и радиальными перегородками позволяет значительно уменьшить степень неравномерности газораспределения по сечению неподвижного зернистого слоя в контактных аппаратах двухступенчатого высокотемпературного окисления аммиака в производстве азотной кислоты. Исследования влияния геометрических характеристик зерна катализатора на технологические параметры процесса окисления аммиака для разных форм зерна катализатора показали, что загрузка второй ступени реактора оксидным катализатором с оптимальными размерами зерна позволит на 30 % уменьшить необходимое количество катализатора при заданной производительности реактора. Разработанные рекомендации по выбору оптимальных размеров зёрен разной формы для разработанных мультиоксидных катализаторов Co-Fe-Ce-O, Co-Zr-Cr-Li-O и Fe-Zr-Mn-Bi-O и по использованию секционирования для улучшения равномерности газораспределения по сечению неподвижного зернистого слоя катализатора могут быть использованы для разработки новых и оптимизации работы существующих реакторов для двухступенчатого окисления аммиака и прогнозирования их работы на основе установления взаимосвязи физико-химических характеристик, кинетических параметров и диффузионных осложнений процесса в неподвижном слое катализатора. Использование новых форм каталитических элементов в реакторах с двухступенчатым катализатором позволит оптимизировать процесс окисления NH_3 в производстве азотной кислоты за счёт уменьшения загрузки металлов платинового группы, уменьшения количества вредных выбросов, в частности мощного парникового газа N_2O , за счёт повышения выхода NO как целевого продукта и уменьшения энергоёмкости производства в целом.

Ключевые слова: окисление аммиака, контактний апарат, неподвижный зернистый слой, оксид азота(II), мультиоксидные катализаторы, каталитическая активность, зерно катализатора, парниковый газ N_2O .

N.YU. MASALITINA, A.S. SAVENKOV, O.N. BLIZNJUK, A.N. OGURTSOV, N.F. KLESHHEV DEVELOPMENT OF NEW FORMS OF CATALYTIC ELEMENTS IN AMMONIA OXIDATION REACTORS WITH A FIXED GRANULAR BED

Partitioning coaxial cylinders with permeable walls and with radial partitions can significantly reduce the degree of irregularity of the gas distribution over the cross section of the fixed granular layer in the contact apparatus of two-stage ammonia oxidation in the production of nitric acid. Studies of the influence of the geometric characteristics of the catalyst grain on the technological parameters of the ammonia oxidation process for different forms of catalyst grain showed that loading the second stage of the reactor with an oxide catalyst with optimal grain sizes would reduce the required amount of catalyst by 30 % for the estimated reactor capacity. Developed recommendations on the choice of optimal grain sizes of different shapes for the developed multioxide catalysts Co-Fe-Ce-O, Co-Zr-Cr-Li-O and Fe-Zr-Mn-Bi-O and the use of sectioning to improvement of gas distribution uniformity over the cross-section of a fixed catalyst bed can be used for developing new and optimizing the operation of existing reactors for two-stage ammonia oxidation and predicting their operation based on establishing the relationship of physicochemical characteristics, kinetic parameters and diffusion complications of the process in a fixed catalyst bed. The use of new forms of catalytic elements in reactors with a two-stage catalyst will optimize the NH_3 oxidation in the production of nitric acid by reducing the load of platinum group metals, reducing the amount of harmful emissions, in particular the powerful greenhouse gas N_2O , by increasing the yield of NO as a target product and reducing energy intensity production in general.

Keywords: ammonia oxidation, contact apparatus, fixed granular bed, nitrogen(II) oxide, multioxide catalyst, catalytic activity, catalyst grain, greenhouse gas N_2O .

Вступ. Якість і асортимент каталізаторів значною мірою визначають рівень матеріальних, енергетичних і капітальних витрат, екологію виробництва, принципів новизни і конкурентоспроможність технології. У зв'язку із встановленням деструктивного впливу закису азоту на озоновий шар атмосфери про-

блема викидів N_2O в атмосферу у виробництвах HNO_3 (~ 400 тис. т/рік) набула особливу актуальність (потенціал глобального потепління – $\text{GWP}(\text{N}_2\text{O}) = 310$, тобто по парниковому ефекту 1 т N_2O дорівнює 310 т CO_2). Також актуальною проблемою для України, що не має природних запасів металів платинової групи, є

розробка із дешевої та доступної сировини селективних термостійких оксидних каталізаторів окиснення амоніаку до NO із мінімальним утворенням N_2O як побічного продукту [1–7].

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями. Попередні дослідження дозволили розробити три- і чотирикомпонентні церій та цирконійові оксидні системи з модифікуючими добавками як каталізатори окиснення аміаку до нітрогену(II) оксиду з мінімальним утворенням N_2O як побічного продукту. Модифікованим цитратним золь-гель методом синтезу отримано термостійкі і високо-селективні каталізатори складу Co-Fe-Ce-O, Co-Zr-Cr-Li-O та Fe-Zr-Mn-Bi-O, вивчено динаміку зміни фазового складу та структури в процесі експлуатації. Встановлено зв'язок між складом, структурою та морфологією поверхні і функціональними властивостями каталізаторів. Ресурсні дослідження показали високу стабільність розробленої композиції; при роботі на дослідно-промисловій установці протягом трьох місяців істотних змін хімічного та фазового складу не спостерігалось. Доведено, що використання запропонованого золь-гель методу синтезу каталізаторів із контрольованими властивостями (заданий розмір кристалітів та однорідний розподіл за розмірами) дозволяє отримати більш активні та більш селективні каталізатори, тим самим, оптимізувати процес окиснення NH_3 у виробництві нітратної кислоти за рахунок зменшення завантаження металів платинової групи, зменшення кількості шкідливих викидів, зокрема потужного парникового газу N_2O за рахунок збільшення виходу NO як цільового продукту та зниження енергоємності виробництва в цілому [4–7].

Проте на ефективність промислового гетерогенного каталітичного процесу в значній мірі впливає також гідродинамічний фактор – профілі швидкостей або тисків в потоці перед шаром каталізатора, що визначають ступінь відхилення реального режиму течії від режиму ідеального витиснення. Особливо, якщо здійснення хімічного перетворення сильно пов'язано з подоланням дифузійного гальмування, що відбувається в процесі конверсії NH_3 . Крім того, суттєве значення має спосіб взаємодії потоку в об'ємі каталізатора, що виявляється в особливостях масо- та теплообміну, гідродинамічних характеристик обтікання елементів шару каталізатору газовим потоком. Форма та конструкція контактних апаратів в значній мірі визначають вихід NO як цільового продукту, вихід N_2O як побічного продукту при високотемпературному окисненні амоніаку, який є потужним парниковим газом, величину основних витратних коефіцієнтів, капітальних вкладень, продуктивність, вкладення та втрати металів платинової групи [8,9].

Формулювання проблеми та її технічне рішення. Кількість оксидного каталізатора, гідравлічний опір його шару є одними з основних показників ефективності роботи контактного апарату. Форма та розмір зерна каталізатора, спосіб організації з них структури нерухомого шару в значній мірі впливають на загальний ступінь конверсії амоніаку NH_3 , ступінь

перетворення до NO та N_2O , умови теплообміну та масообміну між потоком та зерном каталізатора, гідродинамічні характеристики обтікання зерна потоком амоніачно-повітряної суміші. Якщо оксидний каталізатор завантажуються в промисловий контактний апарат окиснення амоніаку NH_3 навалом, то течія амоніачно-повітряної суміші у нерухомому шарі зернистого каталізатору характеризується значною неоднорідністю швидкостей в перетині шару [10–12].

Картина обтікання газом твердої частинки в шарі каталізатора має складну структуру. Причини неоднорідності течії, нерівномірності розподілу швидкостей по перетину реактора з фільтраційним рухом газу через зернистий шар каталізатору різні: спосіб засипання шару, деформація зернистого матеріалу або його поверхні внаслідок дії сил тиску, ваги та тертя зі стінками реактору, гідродинамічні явища в шарі каталізатору. Газодинамічні неоднорідності в шарі призводять до коливання активності оксидного каталізатора по перетину шару та, як наслідок, наявність "гарячих плям" на сітці з металів платинової групи, перегріву оксидного каталізатора та зниженню ступеню перетворення до цільового продукту NO та зростання виходу побічних продуктів окиснення амоніаку. Наявність у невпорядкованому нерухомому зернистому шарі (НЗШ) різних температурних зон обумовлює різний опір газовому потоку, щільність та в'язкість якого змінюється від температури, порушує однорідність потоку, та внаслідок цього знижує ефективність роботи каталізаторного шару. Для усунення вказаних недоліків в процесі отримання нітроген оксидів окиснення амоніаку необхідне удосконалення технологій каталізаторів та їх геометричних форм, дослідження характеру газорозподілу в невпорядкованому зернистому шарі оксидного каталізатора, розробка та застосування блочних каталізаторів.

Оскільки високотемпературний каталітичний процес окиснення NH_3 перебігає в області зовнішньої дифузії та включає ряд послідовних та паралельних стадій, для здійснення його на гранульованих каталізаторах велике значення має розмір та форма гранул. Форма та розміри каталізатора є одним із головних параметрів, що визначає ефективність роботи реактору, оскільки впливають на ступінь використання каталізатору, та як наслідок, на активність та селективність процесу, швидкість тепловиділення, інтенсивність радіального тепло- та масопереносу в нерухомому шарі та гідравлічний опір реактору. Також форма та розміри зерна каталізатора визначає структуру шару та, відповідно, рівномірність розподілу потоку, що для процесів з високою параметричною чутливістю є вирішальним фактором в забезпеченні безпечної експлуатації реактору [10].

Оптимізація їх розміру та форми дозволяє запобігти накопиченню цільового продукту в зерні та зниженню селективності процесу каталітичного окиснення амоніаку. Одночасно з цим при роботі каталізаторів в фільтрувальному шарі виникає протиріччя між підвищенням інтенсивності його роботи та одночасним зростанням гідравлічного опору. Проведені дослідження процесу окиснення NH_3 на розроблених

каталізаторах Co-Fe-Ce-O, Zr-Fe-Mn-Bi-O и Zr-Co-Cr-Li-O із каталітичним елементом різної форми та розмірів показали значне підвищення селективності по NO із зменшенням діаметра зерна при одночасно зростанні гідравлічного опору шару.

Нами був проведений порівняльний розрахунок зерен каталізаторів різної геометричної форми та розмірів, що застосовуються в процесі окиснення амоніаку. Визначено їх вплив на величину питомої зовнішньої поверхні зерна в НЗШ та його гідравлічного опору. Зв'язок питомої зовнішньої поверхні зерен в шарі з їх геометричною формою та розмірами визначалися по методиці, що наведена в роботі [10]. Гідравлічний опір нерухомого зернистого шару визначали за рівнянням

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(1-\varepsilon) H}{\Phi \varepsilon^3} \frac{\rho w_0^2}{d^2},$$

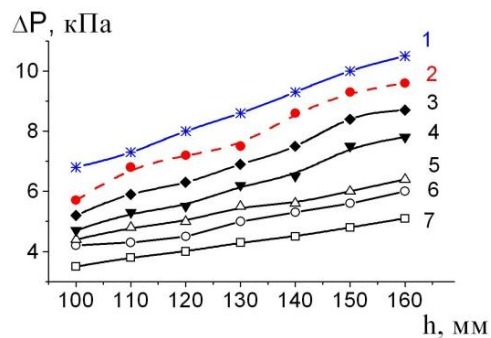
де λ – загальний коефіцієнт тертя; H – висота шару каталізатору, м; Φ – фактор форми; d – середній еквівалентний діаметр частинки в шарі, м; ρ – щільність газового потоку, кг/м³; w_0 – фіктивна лінійна швидкість газового потоку, м/с, w – дійсна швидкість газового потоку в каналах шару $w = w_0/\varepsilon$; ε – порозність шару, доля вільного об'єму в зернистому шарі [10].

Коефіцієнт тертя λ для зерен різної геометричної форми є функцією критерія Рейнольдса. Порозність шару каталізатора ε при переході від шару таблеток до шару із кілець, трубок та прутків визначали за рівнянням

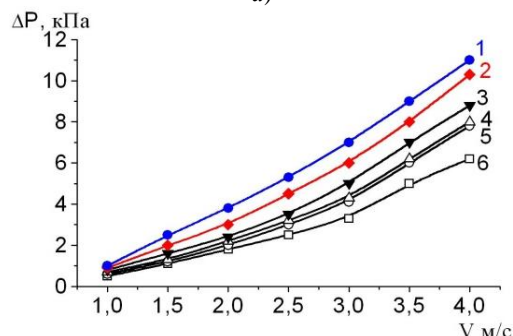
$$\varepsilon = \varepsilon_m (1 + r^2 \cdot (1 - \varepsilon_m) / \varepsilon_m),$$

де ε_m – порозність шару із таблеток; r – радіус порожнин, м.

При розрахунках припускали, що питома активність та внутрішня порувата структура каталізаторів однакові для зерен різної форми. Було досліджено зерна у вигляді таблеток, прутків, трубок (пустотілих прутків), що завантажувались в шар навалом. Результати розрахунків показали зниження гідравлічного опору шару каталізатора при переході від зерна із співвідношенням зовнішнього діаметра до внутрішнього діаметру 4:1,5 мм до зерна із співвідношенням 5:2, 6:2, 7:2 та 10:4. Встановлено, що найбільш сильно гідравлічний опір та питома зовнішня поверхня шару каталізатору зменшувалась при збільшенні довжини трубки від 5 до 25 мм. Подальше подовження зерна каталізатора мало відбивається на зміні гідравлічного опору та питомій зовнішній поверхні шару каталізатору. Встановлено, що шар таблеток каталізатору розміром 5×5 мм демонструє більш низький гідравлічний опір, порівняно із шаром трубок розміром 5:2, 4:1,5, а шар зерна каталізатора в формі прутків діаметром 5 мм демонструє більш низький гідравлічний опір менше, порівняно із шаром трубок розміром 6:2, 5:2, 4:1,5. Питома зовнішня поверхня шару каталізатору зменшувалась в зворотній послідовності. На рис. 1, а представлена залежність зміни гідравлічного опору шару каталізатора від його висоти для каталізаторів різної геометричної форми.



а)



б)

Рисунок 1 – Залежність гідравлічного опору шару каталізатору для зерна різної форми та розмірів:
а) від висоти шару (h), $w = 3$ м/с: 1 – 5:0:20; 2 – 10:4:20; 3 – 7:2,5:20; 4 – 6:2:20; 5 – 5:2:20; 6 – 4:1,5:20; 7 – 5:0:5;
б) від лінійної швидкості: 1 – 5:0:20; 2 – 10:4:20; 3 – 7:2,5:20; 4 – 6:2:20; 5 – 5:2:20; 6 – 4:1,5:20; 7 – 5:0:5

За умови сталої лінійної швидкості амоніачно-повітряної суміші зміна опору одиниці висоти шару компенсується зменшенням загальної висоти шару та пропорційна зростанню питомої зовнішньої поверхні. При використанні трубок 4:1,5 (при висоті шару 100 мм) замість прутків при висоті шару, що забезпечує таку ж зовнішню поверхню та дорівнює 180 мм, гідравлічний опір спадає від 7,16 кПа до 6,66 кПа.

Аналогічно, результати порівняння питомої зовнішньої поверхні шару прутків з шаром трубок з розмірами 6:2:20 свідчать, що питома зовнішня поверхня шару трубок в 1,22 рази більше. Тобто, замість висоти шару 120 мм можна застосовувати шар висотою 100 мм і навіть менше, що дозволить зменшити гідравлічний опір з 4,8 до 4,3 кПа. За результатами проведеного розрахунку гідравлічного опору шару таблеток 5×5 мм, прутків та трубок встановлено, що для каталітичних процесів, що перебігають у зовнішньо дифузійній області при заданій продуктивності замість таблеток та екструдованих прутків доцільно використовувати трубки, що дозволяє зменшити гідравлічний опір та висоту шару.

Залежність гідравлічного опору шару від лінійної швидкості, що наведена на рис. 2, свідчить про досить різке зростання гідравлічного опору шару при зростанні лінійної швидкості до 3 м/с та вище. На основі проведених досліджень встановлено, що доцільно застосовувати трубки 6:2:20, для яких спостерігається оптимальне співвідношення питомої зовнішньої поверхні та гідравлічного опору шару.

Розрахунок та вибір секційного пристрою для завантаження оксидного каталізатора. Характер газорозподілу в апаратах з нерухомим зернистим шаром має суттєве значення для процесів, ефективність яких визначається в тому числі і часом контакту реагентів з елементами нерухомого зернистого шару оксидного каталізатору. Аналіз літературних даних та власних численних досліджень профіля швидкості потоку в нерухомому зернистому шарі промислового каталізатору показав, що розподіл амоніачно-повітряної суміші (АПС) по перетину шару нерівномірний [6, 8, 9, 11–14]. Епюра швидкості представляє собою ломану лінію, тобто поблизу стінки апарату спостерігається збільшення швидкості газу та її зменшення по мірі приближення до центру шару [15–17]. Подальші дослідження проводились в спеціально розробленій модельній установці, в якій розподіл швидкості газу, що прокачується через нерухомий зернистий шар (НЗШ), по перетину шару визначали рухомим термоанемометричним датчиком з вольфрамовою ниткою довжиною 4 мм та товщиною 10 мкм. Термоанемометр працював в ізотермічному режимі, тому теплова інерція, яка приводить до погіршення частотної характеристики, дорівнювала нулю. Датчик реєстрував частоту до 70 Гц (в зернистому шарі частота пульсацій потоку була на порядок менше). Датчик встановлювали над шаром на висоті, що дорівнює 5 еквівалентним діаметрам зерна, та поступово переміщували за допомогою координатного пристрою. Вимір локальних миттєвих швидкостей проводився через 5 мм по 10 радіусам модельного апарата діаметром 200 мм. На відстанях 10 мм від стінок швидкість вимірювалась через кожний 1 мм.

Одним із можливих шляхів мінімізації неоднорідності газорозподілу по перетину нерухомого зернистого шару є його секціонування вертикальними перегородками та розміщення в НЗШ термостійких твердих тіл [15–20]. Експериментально встановлено, що при розміщенні в центрі зернистого шару циліндру, ступінь нерівномірності газорозподілу по перетину зернистого шару зменшується до 20–30 % порівняно із 40 % для завантаження без занурювання твердих тіл в шар каталізатора [6].

Поділ шару на більшу кількість секцій підвищує рівномірність газорозподілу, проте одночасно зменшиться також і корисний об'єм зернистого шару. Аналіз отриманих результатів показав, що великомасштабні пульсації в цілому в зернистому шарі зменшуються за рахунок роздрібнювання додатковими поверхнями, встановленими в апарат. Проте поблизу непроникних поверхонь спостерігається підвищення швидкості газу. Тому було запропоновано секціонувати зернистий шар поверхнями з перфорованими стінками.

Дослідження розподілу відносної швидкості АПС по перетину зернистого шару, що поділений на шість частин сітчастими концентричними перегородками показали, що спостерігається зменшення швидкості поблизу стінки апарата, крім того, немає характерних для непроникних перегородок максимумів швидкості біля їх поверхонь. Ступінь нерівномірності газорозподілу по перетину шару стала приблизно в 4 рази менше, порівняно із НЗШ без секціонування, що

можна пояснити тим, що окремі частинки проникають в комірки перфорації перегородок, біля поверхні яких не утворюється характерна для непроникних стінок впорядкована структура шару, та не спостерігається пов'язане із цим проскакування амоніачно-повітряної суміші. Підсмоктування газу в пристінну зону апарата значно менше, оскільки перегородки приймають радіальні потоки АПС, змінюють їх напрямки на вертикальні та за рахунок проникності поверхні розсіюють ці потоки по перетину шару, значно зменшують великомасштабні неоднорідності, що виникають по апарату з нерухомим зернистим шаром. Проведені нами експериментальні дослідження впливу секціонування шару розробленого оксидного каталізатора шляхом установки в ньому шести концентричних перегородок на однаковій відстані одна від одної показали зниження нерівномірності газорозподілу по перетину шару на 20 %, а секціонування апарату вертикальними перегородками з перфорованими стінками – на 11 %. Застосовували розроблені високоселективні каталізатори Co-Fe-Ce-O, Co-Zr-Cr-Li-O та Fe-Zr-Mn-Bi-O, які показали найвищий ступінь окиснення до NO, у вигляді трубок 6:2:20, для яких спостерігається оптимальне співвідношення питомої зовнішньої поверхні та гідравлічного опору шару. Встановлено, що оптимальним є розміщення по шару каталізатора стільникової ґратки у вигляді сегментів, що заповнені оксидним каталізатором із співвідношенням висоти стільникової ґратки та висоти каталізаторної корзини, що дорівнює 1:3. Згідно проведенням дослідженням найбільший ефект від секціонування може бути досягнутий при значеннях чисел Рейнольдса $Re_0 < 50$. Найбільш доцільною є форма перегородки для секціонування у вигляді співвісних циліндрів із стільникових ґраток, між якими встановлені радіальні перегородки під однаковими кутами один до одного.

Залежність просторової неоднорідності поля від швидкості потоку у вільному перетині реактора перед зернистим шаром визначали за рівнянням: $\Delta W = 2,9 + 1,33W$, де ΔW – середня за часом швидкість потоку, м/с; W – швидкість потоку у вільному перетині реактора, м/с.

В результаті випробування таких перегородок встановлено, що для зменшення просторової неоднорідності поля середньої за часом швидкості еквівалентний гідравлічний діаметр секції D_{ec} має дорівнювати приблизно $(50 \div 170) \cdot d_e$. Залежність просторової неоднорідності поля ψ від співвідношення D_{ec}/d_e представлена на рис. 3.

Залежність "сплеску" швидкості W_{ct} поблизу стінки від величини співвідношення d_e/D_{ec} має вигляд

$$W_{ct} / W = -3,8(d_e / D_{ec}) + 1,94,$$

де D_{ec} – еквівалентний діаметр секції, м; W_{ct} – швидкість поблизу стінки, м/с; W – швидкість потоку у вільному перетині реактора, м/с; d_e – еквівалентний діаметр зерна каталізатора, м.

В запропонованому пристрої для секціонування площа центральної секції $F_{ц}$ приблизно дорівнює площі круга. Якщо при двоступеневому окисненні амоніаку на II ступені застосовується розроблений

високоселективний каталізатор, гранули якого представляють собою циліндри з $d_{\text{ц}} = 8,61$ мм, можна знайти оптимальну величину $D_{\text{ц}}$ саме для цього еквівалентного діаметру зерна каталізатора $d_{\text{ц}}$.

Як свідчать результати, що наведені на рис. 3, величина $D_{\text{ц}}$ дорівнює $86 \cdot d_{\text{ц}}$ або 740 мм. За конструктивними міркуваннями, товщину стінки циліндрів прийняли рівною 8 мм, зовнішній діаметр першого циліндра пристрою для секціонування $D_1 = 740 + 2 \cdot 8 = 756$ мм. Розрахунок проведений для агрегату УКЛ-7.

Секції пристрою рівні: $F_{\text{ц}} = F_1$, де F_1 – секція, що утворена I та II циліндрами та двома сусідніми радіальними перегородками (прямокутними пластинами), що встановлені між циліндрами. Із умови рівності площ секцій пристрою визначили внутрішній діаметр другого циліндра $D_2 = \sqrt{D_{\text{ц}}^2 \cdot n + D_1^2}$;

Аналогічно визначили діаметри інших стаканів. Для визначення еквівалентного гідравлічного діаметра окремої гранули необхідно проведення спеціальних гідродинамічних досліджень для визначення поруватості ϵ та питомої поверхні шару $S_{\text{пит}}$. Еквівалентний діаметр $d_{\text{е}}$ (діаметр шара, об'єм якого дорівнює об'єму зерна каталізатора у вигляді циліндра або трубки) визначали за наступними рівняннями, для циліндрів $d_{\text{ц}} = \sqrt[3]{1,125d_{\text{ц}}^2 \cdot l_{\text{ц}}}$; для трубок $d_{\text{т}} = \sqrt[3]{1,125(d_{\text{т}}^2 - d_{\text{тв}}^2) \cdot l_{\text{т}}}$, де $d_{\text{тв}}$ – внутрішній діаметр трубки, м, $d_{\text{т}}$ – зовнішній діаметр трубки, м.

Для контактної апарату УКЛ-7, діаметром 1,85 м, запропоновано пристрій для секціонування із одного циліндра діаметром 720 мм. Між циліндром та корпусом корзини треба встановити шість перегородок (прямокутних пластин). Площа центральної секції складає $0,41 \text{ м}^2$, площа кожної із шести секцій $0,38 \text{ м}^2$. Еквівалентний гідравлічний діаметр дорівнює $0,720$ м, а еквівалентний діаметр кожної секції складає $0,696$ м. Оскільки неплатиновий оксидний каталізатор завантажується в корзину за температури, що дорівнює температурі повітря в цеху, а працює за температури $1120\text{--}1170 \text{ К}$, то діаметри циліндрів будуть періодично збільшуватися та зменшуватися внаслідок температурних деформацій металу. Температурні деформації будуть передаватися шару каталізатора та сприяти руйнуванню окремих гранул. Для запобігання цього явища доцільно замінити циліндри на багатогранники, що складаються із окремих прямокутних пластин. В цьому випадку зазори між суміжними пластинами – гранями будуть компенсувати деформацію пластин. Радіальні перегородки слід також розташовувати с зазором по відношенню к граням багатогранників.

Висновки. На основі проведених досліджень запропоновано ефективний пристрій для секціонування у вигляді співвісних циліндрів з радіальними перегородками в контактні апарати, що працюють на двоступеневому каталізаторі окиснення амоніаку. Секціонування апарату вертикальними перегородками з перфорованими стінками дозволяє значно зменшити ступінь нерівномірності газорозподілу по перетину нерухомого зернистого шару. Досліджено вплив гео-

метричних характеристик зерна каталізатора на технологічні параметри процесу окиснення амоніаку для різних форм зерна каталізатора. Показано, що завантаження другої ступені реактора оксидним каталізатором з оптимальними розмірами зерна дозволить на 30% зменшити необхідну кількість каталізатора при заданій продуктивності реактора. Запропоновано рекомендації по вибору оптимальних розмірів зерен різної форми для розроблених високоселективних каталізаторів Co-Fe-Ce-O, Co-Zr-Cr-Li-O та Fe-Zr-Mn-Bi-O в реакторах з нерухомим зернистим шаром каталізатора для розробки нових та оптимізації існуючих реакторів для двоступеневого окиснення амоніаку та прогнозування їх роботи на основі встановлення взаємозв'язку фізико-хімічних характеристик, кінетичних параметрів та дифузійних ускладнень процесу в нерухомому шарі каталізатора.

Список літератури

1. Pérez-Ramírez J., Kondratenko E.V. Mechanism of ammonia oxidation over oxides studied by temporal analysis of products. *Journal of Catalysis*. 2007. V. 250. P. 240–246.
2. Imbihl R., Scheibe A., Zeng Y. F., Gunther S., Kraehnert R., Kondratenko V.A., Baerns M., Offermans W.K., Jansenc A.P.J., van Santen R.A. Catalytic ammonia oxidation on platinum: mechanism and catalyst restructuring at high and low pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. P. 3522–3540. DOI: 10.1039/b700866j.
3. Rafti M., Vicente J.L., Albesa A., Scheibe A., Imbihl R. Modeling ammonia oxidation over a Pt (533) surface. *Surface Science*. 2012. V. 606. P. 12–20.
4. Близнюк О.М., Савенков А.С., Яковишин В.О., Масалітіна Н.Ю., Огурцов О.М. Утворення N_2O в технології нітратної кислоти. *Хімічна промисловість України*. 2010. № 3(98). С. 3–7.
5. Близнюк О.М., Савенков А.С., Огурцов О.М. Особливості структури Co-Zr-Cr-Li-O каталізатору і його каталітичні властивості в реакції окиснення аміаку до нітроген (II) оксиду. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. №1. С. 115–118.
6. Близнюк О.Н., Савенков А.С., Спываков А.В. Газораспределительное устройство для реактора окисления аммиака. *Интегровані технології та енергозбереження*. 2002. № 4. С. 96–100.
7. Savenkov A.S., Bliznyuk O.N., Kuznetsov P.V., Vyatkin Yu.L., Masalitina N.Yu. Modeling of ammonia oxidation on a platinum catalyst, taking into account the N_2O formation. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2015. V. 8. № 10. P. 1563–1569.
8. Ю.Ш. Матрос. *Аэродинамика химических реакторов с неподвижными слоями катализатора*. Новосибирск : Наука, 1985 – 175 с.
9. Королев В.Н., Сыромятников Н.И. Уменьшение неоднородности газораспределения по сечению неподвижного зернистого слоя. *Журнал прикладной химии*. 1988. Т. 60. № 6. С. 1281–1285.
10. Платонов В.В., Бесков В.С. Оптимальная форма зерен каталізатора. *Теоретические основы химической технологии*. 1981. Т. 15. № 4. С. 540–546.
11. Marin G., West D.H., Li J., Narasimhan S. *Advances in chemical engineering. Catalysis and Kinetics - Molecular Level Considerations*, 2014. London: Elsevier. 241 p.
12. Ross J.R.H. *Heterogeneous Catalysis - Fundamentals and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2012. 222 p.
13. Pitsukha E. A., Teplitskii Yu.S., Borodulya V.A., Roslik A.R. Heat and mass transfer in dispersed and porous media on the transformation of the hydrodynamic state of a granular bed in the course of nonisothermal filtration. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2016. V. 89, № 1. P. 1–9.
14. Jop P., Forterre Y., Pouliquen O. Crucial role of sidewalls in granular surface flows: consequences for the rheology. *Journal of Fluid Mechanics*. 2005. V. 541. P. 167–192.
15. Kheiripour Langroud M., Sun J., Sundaresan S., Tardos G.I. Transmission of stresses in static and sheared granular beds: The influence of particle size, shearing rate, layer thickness and sensor size. *Powder Technology*. 2010. V. 203. P. 23–32.
16. *New and Future Developments in Catalysis – Catalysis by*

Nanoparticles / ed. by S.L. Suib. Amsterdam: Elsevier, 2013. 498 p.

17. Duran J., Gennes P.G., Reisinger A. *Powders and Grains: An Introduction to the Physics of Granular Materials*. New York: Springer-Verlag, 2012. 214 p.
18. Adeyanju A.A., Manohar K. Theoretical and Experimental Investigation of Heat Transfer in Packed Beds. *Research Journal of Applied Sciences*. 2009. V. 4, № 5. P. 166–177.
19. Solodka A., Volgusheva N., Boshkova I., Titlov A., Rozhentsev A. Investigation of heat exchange in a blown dense layer of granular materials. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2017. V. 5, № 8 (89). P. 58–64.
20. Yina S., Li J., Shi G., Xue F., Wang L. Experiment study on heat transfer characteristics of dusty gas flowing through a granular bed with buried tubes. *Applied Thermal Engineering*. 2019. V. 146. P. 396–404.

References

1. Pérez-Ramírez J., Kondratenko E.V. Mechanism of ammonia oxidation over oxides studied by temporal analysis of products. *Journal of Catalysis*. 2007. vol. 250, pp. 240–246.
2. Imbihl R., Scheibe A., Zeng Y. F., Gunther S., Kraehnert R., Kondratenko V.A., Baerns M., Offermans W.K., Jansenc A.P.J., van Santen R.A. Catalytic ammonia oxidation on platinum: mechanism and catalyst restructuring at high and low pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, vol. 9, pp. 3522–3540. DOI: 10.1039/b700866j.
3. Rafti M., Vicente J.L., Albesa A., Scheibe A., Imbihl R. Modeling ammonia oxidation over a Pt (533) surface. *Surface Science*. 2012, vol. 606, pp. 12–20.
4. Bliznjuk O.M., Savenkov A.S., Jakovishin V.O., Masalitina N.Ju., Ogurtsov O.M. Utvorennja N₂O v tehnologii nitratoj kisloti [Formation of N₂O in the nitric acid technology]. *Himichna promislovist' Ukraini*. 2010, no 3(98), pp. 3–7. (in Ukrainian).
5. Bliznjuk O.M., Savenkov A.S., Ogurtsov O.M. Osoblyvosti struktury Co-Zr-Cr-Li-O katalizatoru i jogo katalitychni vlastyvoli v reakcii' oksyennja amiaku do nitrogen (II) oksydu [Features of the structure of the Co-Zr-Cr-Li-O catalyst and its catalytic properties in the oxidation reaction of ammonia to nitrogen (II) oxide]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii (Issues of Chemistry and Chemical Technology)*. 2011, no.1. pp. 115–118. (in Ukrainian).
6. Bliznjuk O.N., Savenkov A.S., Spivakov A.V. Gazoraspredelitel'noe ustrojstvo dlja reaktora okislenija ammiaku [Gas distribution device for ammonia oxidation reactor]. *Integrovani tehnologii' ta energoberezhennja*. 2002, no 4, pp. 96–100. (in Russian).
7. Savenkov A.S., Bliznjuk O.N., Kuznetsov P.V., Vyatkin Yu.L., Masalitina N.Yu. Modeling of ammonia oxidation on a platinum catalyst, taking into account the N₂O formation. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2015, vol. 88, no. 10, pp. 1563–1569.
8. Matros Ju.Sh. *Aerodinamika himicheskikh reaktorov s nepodvizhnyimi slojami katalizatora* [Aerodynamics of fixed bed chemical reactors]. Novosibirsk, Nauka, 1985, 175 p.
9. Korolev V.N., Syromjatnikov N.I. Umen'shenie neodnorodnosti gazoraspredelenija po secheniju nepodvizhnogo zernistogo sloja [Reducing inhomogeneity of gas distribution over the cross section of a fixed granular layer]. *Zhurnal prikladnoj himii*. 1988. vol. 60, no 6, pp. 1281–1285.
10. Platonov V.V., Beskov V.S. Optimal'naya forma zeren katalizatora. Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii [The optimal shape of the catalyst grains]. *Theoretical foundations of chemical technology*. 1981, vol. 15, no 4. pp. 540–546.
11. Marin G., West D.H., Li J., Narasimhan S. *Advances in chemical engineering. Catalysis and Kinetics - Molecular Level Considerations*. 2014. London, Elsevier. 241 p.
12. Ross J.R.H. *Heterogeneous Catalysis - Fundamentals and Applications*. Amsterdam, Elsevier, 2012. 222 p.
13. Heat and mass transfer in dispersed and porous media on the transformation of the hydrodynamic state of a granular bed in the course of nonisothermal filtration /E. A. Pitsukha, Yu. S. Teplitskii, V. A. Borodulya, A. R. Roslik. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2016, vol. 89, no 1, pp. 1–9.
14. Jop P., Forterre Y., Pouliquen O. Crucial role of sidewalls in granular surface flows: consequences for the rheology. *Journal of Fluid Mechanics*. 2005, vol. 541, pp. 167–192.
15. Kheiripour Langroud M., Sun J., Sundaresan S., Tardos G.I. Transmission of stresses in static and sheared granular beds: The influence of particle size, shearing rate, layer thickness and sensor size. *Powder Technology*. 2010, vol. 203, pp. 23–32.
16. *New and Future Developments in Catalysis – Catalysis by Nanoparticles*. Ed. by S.L. Suib. Amsterdam, Elsevier, 2013. 498 p.
17. Duran J., Gennes P.G., Reisinger A. *Powders, and Grains: An Introduction to the Physics of Granular Materials*. New York: Springer-Verlag, 2012. 214 p.
18. Adeyanju A.A., Manohar K. Theoretical and Experimental Investigation of Heat Transfer in Packed Beds. *Research Journal of Applied Sciences*. 2009, vol. 4, no. 5, pp. 166–177.
19. Solodka A., Volgusheva N., Boshkova I., Titlov A., Rozhentsev A. Investigation of heat exchange in a blown dense layer of granular materials. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2017, vol. 5, no 8 (89), pp. 58–64.
20. Yina S., Li J., Shi G., Xue F., Wang L. Experiment study on heat transfer characteristics of dusty gas flowing through a granular bed with buried tubes. *Applied Thermal Engineering*. 2019, vol. 146, pp. 396–404.

Надійшла (received) 2.02.2019.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Масалітіна Наталія Юрїївна (Masalitina Nataliia Jurii'vna, Масалитина Наталья Юрьевна) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної хімії, Харків; тел.: (057) 707–62–85, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7347-2584>, e-mail: onbliznjuk@ukr.net.

Савенков Анатолій Сергійович (Savenkov Anatolij Sergijovich, Савенков Анатолий Сергеевич) доктор технічних наук, професор; Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» професор кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології, Харків, телефон: (057) 7076446, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4164-1077>, e-mail: savenkov@kpi.kharkov.ua.

Близнюк Ольга Миколаївна (Bliznjuk Olga Mykolai'vna, Близнюк Ольга Николаевна) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри фізичної хімії, Харків; тел.: (057) 707–62–85, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2595-8421>, e-mail: onbliznjuk@ukr.net.

Огурцов Олександр Миколайович (Ogurtsov Olexandr Oguzov Aleksandr Nikolaevich) – доктор фізико-математичних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної хімії, Харків; тел.: (057) 707–66-05, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4688-6428>, e-mail: onbliznjuk@ukr.net.

Клещев Микола Федосович (Kleshchev Mikola Fedosovich, Клещев Николай Федосович) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної хімії, Харків; тел.: (057) 7076375, <https://orcid.org/0000-0003-1454-1038>, e-mail: onbliznjuk@ukr.net.

*В. М. АРТЕМЕНКО, А. О. МАЙЗЕЛІС***ЗАСТОСУВАННЯ СПЛАВУ ЦИНК-НІКЕЛЬ В ТЕХНОЛОГІЇ ЦИНКУВАННЯ**

Вступ. Більш від'ємний потенціал цинкових покриттів забезпечує надійний захист сталеві основи від корозійного руйнування. Для підвищення хімічного опору корозійним процесам цинкові покриття обов'язково піддають завершальній обробці, наприклад, хроматуванню. Недоліками останнього є застосування токсичних сполук Cr (VI) і зняття значного шар цинкового покриття (до 2 мкм). **Мета досліджень** полягала в обґрунтуванні вибору електроліту цинкування, який найбільшою мірою відповідає сучасним вимогам, а також в заміні хроматної плівки на тонкий шар цинк-нікелевого сплаву. **Матеріали та методи дослідження.** Виміри проводили в триелектродній комірі за допомогою потенціостату ПІ-50.1 з насиченим хлорид срібним електродом порівняння. Значення потенціалів електродів на графіках наведені за цим електродом. Цинкові покриття наносили з хлоридного, аміакатного та лужних електролітів з двома варіантами органічних добавок. Покриття сплавом цинк-нікель отримували з аміакатно-гліцинатного електроліту. **Результати.** Хлоридний та аміакатний електроліти характеризуються високими виходами за струмом, близькими до 100%, майже у всьому діапазоні густин струму від 1 до 4 А/дм². В лужних електролітах зі зростанням густини струму вихід за струмом знижується, що сприяє більшій рівномірності металевих покриттів. Оцінку розсіювальної здатності в досліджуваних електролітах проводили за допомогою ячейки Хулла з розбірним катодом. Співвідношення максимальних і мінімальних приростів ваги на окремих секціях катода в свідчить про більш високу розсіювальну здатність лужних електролітів. Завдяки високим захисним властивостям покриттів цинк-нікелевим сплавом пропонується в технологічному процесі цинкування осаджувати тонкий шар (0,5–0,7 мкм) цинк-нікелевого покриття з аммонійно-гліцинатного електроліту замість хроматної пасивної плівки.

Ключові слова: покриття; пасивна плівка; сплав; цинк; нікель; електроліти цинкування; розсіювальна здатність.

*В. М. АРТЕМЕНКО, А. А. МАЙЗЕЛІС***ПРИМЕНЕНИЕ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ В ТЕХНОЛОГИИ ЦИНКОВАНИЯ**

Введение. Более отрицательный потенциал цинковых покрытий обеспечивает надежную защиту стальной основы от коррозионного разрушения. Для повышения химического сопротивления коррозионным процессам цинковые покрытия обязательно подвергают заключительной обработке, например, хроматированию. Недостатками последнего является применение токсичных соединений Cr (VI) и снятия значительного слоя цинкового покрытия (до 2 мкм). Цель исследований заключалась в обосновании выбора электролита цинкования, который в наибольшей степени отвечает современным требованиям, а также в замене хроматных пленки на тонкий слой цинк-никелевого сплава. **Материалы и методы исследования.** Измерения проводили в триэлектродной ячейке с помощью потенциостата ПИ-50.1 с насыщенным хлорид серебряным электродом сравнения. Значения потенциалов электродов на графиках приведены по этим электродам. Цинковые покрытия наносили с хлоридного, аммиакатного и щелочных электролитов с двумя вариантами органических добавок. Покрытие сплавом цинк-никель получали из аммиакатно-глицинатного электролита. **Результаты.** Хлоридный и аммиакатный электролиты характеризуются высокими выходами по току, близким к 100%, почти во всем диапазоне плотностей тока от 1 до 4 А/дм². В щелочных электролитах с ростом плотности тока выход по току снижается, что способствует большей равномерности металлических покрытий. Оценку рассеивающей способности в исследуемых электролитах проводили с помощью ячейки Хулла с разборным катодом. Соотношение максимальных и минимальных прироста веса на отдельных секциях катода в свидетельствует о более высокой рассеивающей способности щелочных электролитов. Благодаря высоким защитным свойствам покрытий цинк-никелевым сплавом предлагается в технологическом процессе цинкования осаджывать тонкий слой (0,5–0,7 мкм) цинк-никелевого покрытия с аммонийно-глицинатного электролита вместо хроматной пассивной пленки.

Ключевые слова: покрытия; пассивная пленка; сплав; цинк; никель; электролиты цинкования; рассеивающая способность.

*V. M. ARTEMENKO, A. A. MAIZELIS***USING ZINC-NICKEL ALLOY IN THE ZINC DEPOSITION TECHNOLOGY**

Introduction. More negative potential of zinc coatings provides effective protection of the steel substrate from corrosion damage. To increase the chemical resistance to corrosion processes, zinc coatings are necessarily post-treated, i.e. by chromate treatment. The disadvantages of the latter are the use of toxic compounds of Cr (VI) and removing a significant layer of zinc coating (up to 2 μm). The aim of the study was to substantiate the choice of electrolyte for zinc electrodeposition mostly meeting modern requirements, and to replace the chromate film with a thin layer of zinc-nickel alloy. **Materials and research methods.** The measurements were carried out in a three-electrode cell using a PI-50.1 potentiostat with a saturated silver chloride reference electrode. The values of the electrode potentials in the graphs are shown by this electrode. Zinc coatings were deposited from chloride, ammonina and alkaline electrolytes with two versions of organic additives. Zinc-nickel alloy coating was prepared from an ammonina-glycinate electrolyte. **Results.** Chloride and ammonium electrolytes are characterized by high current outputs, close to 100%, in almost the entire range of current densities from 1 to 4 A/dm². The current efficiency decreases with current density increasing in alkaline electrolytes. It is due to the greater uniformity of metallic coatings. The throwing power in the studied electrolytes was estimated using Hull cell with a sectional cathode. The ratio of the maximum and minimum weight increments in individual sections of the cathode in indicates a higher throwing power of alkaline electrolyte. Due to the high protective properties of zinc-nickel alloy coatings, it is proposed to obtain a thin layer (0.5–0.7 μm) of the zinc-nickel coating from the ammoniz-glycinate electrolyte instead of chromate passive film during the process of zinc electrodeposition.

Keywords: coatings; passive film; alloy; zinc; nickel; galvanizing electrolytes; throwing power.

Вступ. Завдяки більш від'ємному потенціалу цинкові покриття забезпечують надійний захист сталеві основи від корозійного руйнування [1]. Для їх нанесення покриттів на постійному [1, 3] та імпульсному [4] струмі запропонована значна кількість електролітів, як на основі простих [1, 5] і ком-

плексних іонів цинку [2, 6], так й неводних електролітів [3, 7–9]. Серед електролітів цинкування, які добре зарекомендували себе на вітчизняних підприємствах, для досліджень були обрані три електроліти – один на основі простих гідратованих іонів і два на основі комплексних іонів цинку.

© В. М. Артеменко, А. О. Майзеліс, 2019

На підприємстві ПАТ «Харківський метизний завод» цинкування деталей на підвісках і в барабанах успішно здійснюється хлоридного електроліту на основі простих іонів цинку, який містить хлориди цинку та калію, борну кислоту і блискоутворювач – AZUR HT 4. На Крюківському вагонобудівному заводі цинкові покриття осаджують з електроліту на основі аміакатних комплексів. Покращенню якості цинкових покриттів з даного електроліту і розширенню інтервалу густини струму сприяє композиція органічних добавок "Еколіпакс". На багатьох підприємствах України замість токсичних ціанідних розчинів використовують лужні електроліти, які містять два основних компоненти – оксид цинку і їдкий натр. Дослідженню впливу різних органічних добавок для отримання якісних покриттів з лужних електролітів присвячена значна кількість публікацій у світі [10, 11]. Найбільш перспективними добавками на ринку України на даний час є композиції органічних добавок «Grovision» та «Колцинк АЦФ-2».

Важливу роль в технології цинкування відіграє завершальна обробка цинкових покриттів. Це пояснюється тим, що при експлуатації в атмосфері підвищеної вологості і змінної температури цинк досить швидко піддається корозійному руйнуванню, покриваючись оксидами і солями цинку. Для підвищення хімічного опору корозійним процесам цинкові покриття обов'язково піддають обробці хімічними або електрохімічними способами з метою отримання на їх поверхні тонких пасивних плівок [12]. Найбільш поширеним способом завершальної обробки цинкових покриттів є хроматування – обробка покриттів в розчинах на основі сполук шестивалентного хрому. Недоліками даної технологічної операції є застосування токсичних сполук Cr (VI) і зняття значного шару (до 2 мкм) цинкового покриття.

Мета досліджень полягала в удосконаленні технології цинкування за рахунок обґрунтування вибору електроліту цинкування, який найбільшою мірою відповідає сучасним вимогам, а також в заміні хроматної плівки на тонкий шар цинк-нікелевого сплаву.

Методика досліджень. Кінетику катодних процесів в електролітах цинкування вивчали шляхом аналізу вольтамперограм, отриманих на електродах з цинку. Виміри проводили в триелектродній комірці за допомогою потенціостату ПІ-50.1. Робочими електродами служили цинкові зразки. Площа поверхні робочих електродів становила 1 см². Поверхню зразків перед кожним виміром обновлювали за допомогою зачищення карбід-сіліконовим папером № 500, 1000, 2000, 3000. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний. Значення потенціалів електродів на графіках наведені за цим електродом. Вольтамперограми отримували зі швидкістю розгортання потенціалу 50 мВ/с. Результати реєстрували в електронному вигляді з передачею даних на персональний комп'ютер за допомогою спеціально розроблених на кафедрі метрології НТУ «ХПІ» двоканального вольтметра і програми «TeleMax» зі швидкістю 20–100 сигналів в секунду.

Електролітичні покриття цинком наносили з використанням стабілізованого джерела живлення Б5-43.

Покриття наносили з електролітів:

1) хлоридний: 45–55 г/дм³ ZnCl₂, 200–250 г/дм³ KCl, 15–30 г/дм³ H₃BO₃, pH 4,5 – 5,5;

2) аміакатний: 50–70 г/дм³ ZnSO₄, 150–200 г/дм³ NH₄Cl, 20–30 г/дм³ H₃BO₃, 30–40 мл/дм³ "Еколіпакс-БС-К", 1–2 мл/дм³ "Еколіпакс-БСК-Б", pH 5,0 – 5,5;

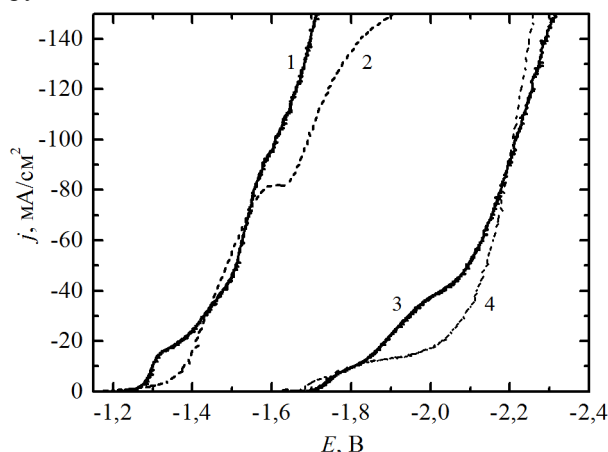
3) лужний з добавками Grovision Base і Grovision Brightener: 15 г/дм³ ZnO, 150 г/дм³ NaOH, 10–12 мл/дм³ Grovision Base, мл/дм³, 1–2 мл/дм³ Grovision Brightner, мл/дм³;

4) лужний з добавкою Колцинк АЦФ, 15 г/дм³ ZnO, 150 г/дм³ NaOH, 25 мл/дм³, Колцинк АЦФ, мл/дм³.

Покриття сплавом цинк-нікель отримували з аміакатно-гліцинатного електроліту.

Результати досліджень. На рис. 1 наведені катодні поляризаційні залежності, отримані в хлоридному (рис. 1, кр. 1), аміакатному (рис. 1, кр. 2), та в лужних електролітах з композицією добавок Grovision Base і Grovision Brightener (рис. 1, кр. 3), та з добавкою Колцинк АЦФ (рис. 1, кр. 4).

З представлених на рис. 1 даних видно, що з хлоридного електроліту цинк виділяється з незначною поляризацією, характерною для металів, які за величиною перенапруги їх відновлення з простих гідратованих іонів знаходяться у другій групі, тобто катодна перенапряга не перевищує 100 мВ, чого недостатньо для формування дрібнокристалічних покриттів. Тому у кислі електроліти обов'язково додаються ПАР для покращення структури покриттів. Порівняння поляризаційних залежностей, отриманих при різних швидкостях розгортки потенціалу, свідчить про дифузійний характер катодної перенапруги.



Електроліт: 1 – хлоридний, 2 – аміакатний, 3 – лужний з добавками Grovision Base+Brightener, 4 – лужний з добавкою Колцинк АЦФ

Рисунок 1 – Катодні поляризаційні залежності в досліджуваних електролітах цинкування

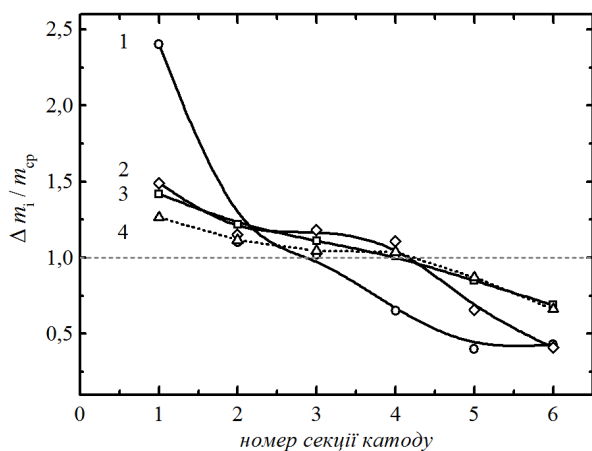
При зв'язуванні іонів цинку у аміакатні комплекси $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ($K_n = 2 \cdot 10^{-9}$) рівноважний потенціал відповідно до рівняння Нернста має відхилитися у негативний бік, що спостерігається на рисунку. Недостат-

ня міцність аміакатних комплексів та їх позитивний заряд зумовлюють приблизно таке ж значення катодної перенапруги, як й при виділенні цинку з хлоридного електроліту. Слід відзначити, що при введенні до складу електроліту ПАР дещо підвищуються поляризація та поляризованість, що дозволяє отримувати задовільні цинкові покриття з даного електроліту.

В лужних електролітах цинк знаходиться у вигляді досить міцних гідроксокомплексів $Zn(OH)_4^{2-}$ ($K_n = 2,18 \cdot 10^{-15}$). До того ж, ці комплекси мають негативний заряд, що також сприяє збільшенню катодної перенапруги.

Як відомо, за відсутності спеціальних ПАР отримати якісні покриття з лужних електролітів цинкування неможливо. При додаванні до складу електроліту сучасних композицій добавок Grovision Base і Grovision Brightener відновлення цинку відбувається з достатньо високими значеннями поляризації і поляризованості (рис. 1, кр. 3), завдяки чому осаджуються дрібнокристалічні, рівномірні за товщиною покриття. Ще кращі результати спостерігаються в присутності добавки Колцинк АЦФ (рис. 1, кр. 4).

В роботі також визначалися найбільш важливі технологічні характеристики електролітів – діапазон робочих густин струму, виходи за струмом, розсіювальна здатність (РЗ) електролітів. Оцінку РЗ в досліджуваних електролітах проводили за допомогою ячійки Хулла при середній густині струму 2 А/дм^2 .



Електроліт: 1 – хлоридний, 2 – аміакатний, 3 – лужний з добавками Grovision Base + Brightener, 4 – лужний з добавкою Колцинк АЦФ

Рисунок 2 – Розсіювальна здатність електролітів цинкування при густині струму – 2 А/дм^2 .

Катод використовувався розбірний, який складався з 6 окремих секцій. З представлених на рис. 2 кривих розподілу металу чітко видно, що співвідношення максимальних і мінімальних прирощень ваги на секціях катоду в лужних електролітах знижується в 3–4 рази (рис. 2, кр. 3, 4) у порівнянні з хлоридним і аміакатним розчинами (рис. 2, кр. 3, 4), що свідчить про більш високу РЗ лужних електролітів.

Хлоридний та аміакатний електроліти характеризуються високими виходами за струмом, близькими до 100% майже у всьому діапазоні густин струму від 1 до 4 А/дм^2 . В лужних електролітах зі зростанням густини струму вихід за струмом знижується, що сприяє більшій рівномірності металевих покриттів.

Таким чином, порівняння кінетичних закономірностей відновлення цинку з розглянутих електролітів та їх технологічних характеристик дає всі підстави рекомендувати лужні електроліти для нанесення базового шару цинкового покриття.

Для підвищення захисних властивостей цинкових покриттів застосовується їх легування нікелем, кобальтом та іншими металами. Найкращі результати показали цинк-нікелеві сплави отримані електролітичним способом. На кафедрі технічної електрохімії НТУ «ХП» проведені дослідження щодо отримання покриттів цинк-нікелевого сплаву з вмістом нікелю 14–17% з низькоконцентрованою комплексною аміакатно-гліцинатною електроліту [13].

На підставі отриманих результатів щодо високих захисних властивостей покриттів цинк-нікелевим сплавом [14] нами пропонується в технологічному процесі цинкування замість нанесення хроматної пасивації осаджувати тонкий шар $0.5 - 0.7 \text{ мкм}$ цинк-нікелевого покриття з амонійно-гліцинатною електроліту.

Для осадження цинк-нікелевого покриття можна використовувати ванну уловлювання після цинкування, в яку вводяться у необхідній концентрації ліганди – аміак і гліцин, а також додається необхідна кількість сульфату нікелю. Іони цинку надходять до ванни осадження цинк-нікелевої плівки разом з деталями (винос електроліту з ванни цинкування). Використовуються комбінація анодів: нерозчинні (корозійно-стійка сталь) та нікелеві.

Висновки. На підставі дослідження кінетичних і технологічних характеристик досліджуваних електролітів запропоновано удосконалення технології цинкування шляхом нанесення двошарового покриття Zn/Zn-Ni. Основний шар складає цинкове покриття з лужного електроліту з добавками Grovision, поверх якого без проміжної промивки осаджується тонкий шар сплаву цинк-нікель, який виконує функцію пасивної плівки. Це дозволяє уникнути втрат цинку, що зазвичай мають місце як при формуванні хроматної плівки, так й зі стічною водою, а також покращити їх механічні характеристики та вирішити низку екологічних питань.

Список літератури

- Li Q., Lu H., Cui J., An M., Li D. Electrodeposition of nanocrystalline zinc on steel for enhanced resistance to corrosive wear. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Т. 304. С. 567–573.
- Gu W., Liu C., Tang J., Liu R., Yang H., Hu J. Improving zinc electrodeposition in ammoniacal electrolytes with the saturated dissolved methyltriocetylammmonium chloride. *Hydrometallurgy*. 2018. Т. 175. С. 43–51. doi: 10.1016/j.hydromet.2017.10.030
- Panzeri G., Muller D., Accogli A., Gibertini E., Mauri E., Rossi F., Magagnin L. Zinc electrodeposition from a chloride-free non-aqueous solution based on ethylene glycol and acetate salts. *Electrochimica Acta*. 2019. Т. 296. С. 465–472. doi: 10.1016/j.electacta.2018.11.060

4. Zelger C., Laumen J., Laskos A., Gollas B. Rota-Hull cell study on pulse current zinc electrodeposition from alkaline electrolytes. *Electrochimica acta*. 2016. T. 213. C. 208–216. doi: 10.1016/j.electacta.2016.07.108
5. Amini K., Pritzker M. D. Electrodeposition and electrodisolution of zinc in mixed methanesulfonate-based electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2018. T. 268. C. 448–461. doi: 10.1016/j.electacta.2018.02.087
6. Dundálek J., Šnajdr I., Libánský O., Vrána J., Povedič J., Mazúr P., Kosek J. Zinc electrodeposition from flowing alkaline zincate solutions: Role of hydrogen evolution reaction. *Journal of Power Sources*. 2017. T. 372. C. 221–226. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.10.077
7. Bakkar A., Neubert V. Recycling of cupola furnace dust: Extraction and electrodeposition of zinc in deep eutectic solvents. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. T. 771. C. 424–432. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.08.246
8. Chen Y. H., Yeh H. W., Lo N. C., Chiu C. W., Sun I. W., Chen P. Y. Electrodeposition of compact zinc from the hydrophobic Brønsted acidic ionic liquid-based electrolytes and the study of zinc stability along with the acidity manipulation. *Electrochimica Acta*. 2017. T. 227. C. 185–193. doi: 10.1016/j.electacta.2017.01.013
9. Ibrahim S., Bakkar A., Ahmed E., Selim A. Effect of additives and current mode on zinc electrodeposition from deep eutectic ionic liquids. *Electrochimica Acta*. 2016. T. 191. C. 724–732. doi: 10.1016/j.electacta.2016.01.110
10. Liang Y. U. A. N., Ding Z. Y., Liu S. J., Shu W. F., He Y. N. Effects of additives on zinc electrodeposition from alkaline zincate solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2017. T. 27. C. 1656–1664. doi: 10.1016/S1003-6326(17)60188-2
11. Sorour, N., Zhang, W., Ghali, E., & Houlachi G. A review of organic additives in zinc electrodeposition process (performance and evaluation). *Hydrometallurgy*. 2017. T. 171. C. 320–332. doi: 10.1016/j.hydromet.2017.06.004
12. Zhang X., Liang J., Liu B., Peng Z. Preparation of superhydrophobic zinc coating for corrosion protection. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. T. 454. C. 113–118. doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.04.029
13. Майзеліс А.О., Артеменко В.М., Пат. 123738, Україна. Спосіб електролітичного вилучення іонів цинку. 2018.
14. Майзеліс А. О. Артеменко В. М. Умови формування цинк-нікелевого сплаву з аміакатно-гліцинатного електроліту низької концентрації. *Вісник Нац. техн. ун-ту «Харк. політехн. ін-т»*. 2018. № 39. С. 19–22.
- Magagnin L. Zinc electrodeposition from a chloride-free non-aqueous solution based on ethylene glycol and acetate salts. *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 296. P. 465–472. doi: 10.1016/j.electacta.2018.11.060
4. Zelger C., Laumen J., Laskos A., Gollas B. Rota-Hull cell study on pulse current zinc electrodeposition from alkaline electrolytes. *Electrochimica acta*. 2016. Vol. 213. P. 208–216. doi: 10.1016/j.electacta.2016.07.108
5. Amini K., Pritzker M. D. Electrodeposition and electrodisolution of zinc in mixed methanesulfonate-based electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 268. P. 448–461. doi: 10.1016/j.electacta.2018.02.087
6. Dundálek J., Šnajdr I., Libánský O., Vrána J., Povedič J., Mazúr P., Kosek J. Zinc electrodeposition from flowing alkaline zincate solutions: Role of hydrogen evolution reaction. *Journal of Power Sources*. 2017. Vol. 372. P. 221–226. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.10.077
7. Bakkar A., Neubert V. Recycling of cupola furnace dust: Extraction and electrodeposition of zinc in deep eutectic solvents. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 771. P. 424–432. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.08.246
8. Chen Y. H., Yeh H. W., Lo N. C., Chiu C. W., Sun I. W., Chen P. Y. Electrodeposition of compact zinc from the hydrophobic Brønsted acidic ionic liquid-based electrolytes and the study of zinc stability along with the acidity manipulation. *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 227. P. 185–193. doi: 10.1016/j.electacta.2017.01.013
9. Ibrahim S., Bakkar A., Ahmed E., Selim A. Effect of additives and current mode on zinc electrodeposition from deep eutectic ionic liquids. *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 191. P. 724–732. doi: 10.1016/j.electacta.2016.01.110
10. Liang Y. U. A. N., Ding Z. Y., Liu S. J., Shu W. F., He Y. N. Effects of additives on zinc electrodeposition from alkaline zincate solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2017. Vol. 27. P. 1656–1664. doi: 10.1016/S1003-6326(17)60188-2
11. Sorour, N., Zhang, W., Ghali, E., & Houlachi G. A review of organic additives in zinc electrodeposition process (performance and evaluation). *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 171. P. 320–332. doi: 10.1016/j.hydromet.2017.06.004
12. Zhang X., Liang J., Liu B., Peng Z. Preparation of superhydrophobic zinc coating for corrosion protection. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. Vol. 454. P. 113–118. doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.04.029
13. Maizelis A.O., Artemenko V.M. Sposib elektrolitychnogo vyluchennja ioniv cynku [Method of electrolytic extraction of zinc ions]. Patent UA, no. 123738, 2018.
14. Maizelis A. A., Artemenko V. M. Umovy formuvannja cynk-nikelevogo splavu z amiakatno-glicynatnogo elektrolitu nyz'koi koncentracii' [Conditions of formation of zinc-nickel alloy with low containment of amiacatic-glucoal electrolyte] / Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of the Kharkov Polytechnic Institute], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2018, no. 39, pp. 19–22.

References (transliterated)

Надійшла (received) 29.03.19.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Майзеліс Антоніна Олександрівна (Maizelis Antonina Oleksandrivna) – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник кафедри технічної електрохімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, Тел. +38(057) 707-66-61, <http://orcid.org/0000-0002-5296-9636>; e-mail: a.maizelis@gmail.com.

Артеменко Валентина Мефодіївна (Artemenko Valentina Mefodivna) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри технічної електрохімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; тел.: (057) 707-66-61, <https://orcid.org/0000-0002-1825-0097>; e-mail: artemenko.postbox@gmail.com.

Б.К. ГАРМАШ, Є.С. БІЛЕЦЬКА

ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ВИРОБНИЦТВА СТАБІЛІЗОВАНОГО ТА ПРОМОТОВАНОГО КАТАЛІЗАТОРА СЕРЕДНЬОТЕМПЕРАТУРНОЇ КОНВЕРСІЇ ОКСИДА ВУГЛИЦЮ

В статті розглянуто можливість зменшення екологічного навантаження на оточуюче навколишнє середовище на прикладі внесення змін в технологічну схему виробництва стабілізованого та промотованого каталізатора середньотемпературної конверсії оксиду вуглицю водяною парою (СТК) із відходу виробництва титан (IV) оксиду з низькою масовою часткою Сульфур. Запропоновано раціональні умови процесів осадоутворення, старіння, промивки та термічного розкладання, що дозволяє знизити собівартість цільового продукту за рахунок виключення з технологічного процесу стадії десульфурізації. Доведено можливість стабілізації каталізатора СТК кальцій гідроксидом. Визначено що використання зразків з ω $[\text{Ca}(\text{OH})_2] \sim 0,75$ мас. % дозволяє повністю відмовитися від стадії їх десульфурізації, оскільки максимальна концентрація H_2S у газовій фазі на виході з реактора склала мізерні у промисловому масштабі $0,04 \text{ мг/м}^3$. Наведено активність одержаних зразків каталізатора СТК за константою швидкості реакції конверсії CO водяною парою при температурі $350 \text{ }^\circ\text{C}$, яка, в середньому, складає $2,15 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$, що відповідає сучасному рівню активності існуючих каталізаторів СТК. Встановлено, що застосування сумісного осадження (співосадження) всіх компонентів каталізатора вигідно відрізняється від розповсюдженого роздільного осадження. А при додаванні флокулянту на основі поліакриламиду $[(-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2)_n]$ та високомолекулярного поліетиленоксиду $[(-\text{OSH}_2\text{CH}_2)_n]$, в порівнянні з простим процесом відстоювання швидкість седиментації збільшується в $3\div 6$ разів залежно від концентрації флокулянту. Таке рішення дозволяє одержати каталізатор із підвищеною активністю та термічною стійкістю. При цьому, використання хром (III) сульфату замість хром (VI) оксиду дозволяє полегшити та підвищити ефективність співосадження компонентів каталізатора СТК. Встановлено, що внесення змін до технологічної схеми виробництва, сприяє зниженню енергетичних витрат та поліпшенню стану екологічної безпеки.

Ключові слова: каталізатор, конверсія, технологія, сумісне осадження, промотування, оксиди, екологічна безпека.

Б.К. ГАРМАШ, Е.С. БЕЛЕЦКАЯ

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА СТАБИЛИЗИРОВАННОГО И ПРОМОТИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА

В статье рассмотрена возможность уменьшения экологической нагрузки на окружающую среду на примере внесения изменений в технологическую схему производства стабилизированного и промотированного катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром (СТК) из отхода производства титан (IV) оксида с низкой массовой долей серы. Предложены рациональные условия процессов осадообразования, старения, промывки и термического разложения, что позволяет снизить себестоимость целевого продукта за счет исключения из технологического процесса стадии десульфуризации. Доказана возможность стабилизации катализатора СТК кальций гидроксидом. Определено, что использование образцов с ω $[\text{Ca}(\text{OH})_2] \sim 0,75$ масс. % позволяет полностью отказаться от стадии их десульфуризации, поскольку максимальная концентрация H_2S в газовой фазе на выходе из реактора составила мизерные в промышленном масштабе $0,04 \text{ мг/м}^3$. Приведены активность полученных образцов катализатора СТК по константе скорости реакции конверсии CO водяным паром при температуре $350 \text{ }^\circ\text{C}$, которая в среднем составляет $2,15 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$, что соответствует уровню активности существующих катализаторов СТК. Установлено, что применение совместного осаждения (соосаждения) всех компонентов катализатора выгодно отличается от распространенного раздельного осаднения. А при добавлении флокулянта на основе полиакриламида $[(-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2)_n]$ и высокомолекулярного полиетиленоксида $[(-\text{OSH}_2\text{CH}_2)_n]$, по сравнению с простым процессом отстаивания скорость осаднения увеличивается в $3\div 6$ раз в зависимости от концентрации флокулянта. Такое решение позволяет получить катализатор с повышенной активностью и термической стойкостью. При этом, использование хром (III) сульфата вместо хром (VI) оксида позволяет облегчить и повысить эффективность соосаждения компонентов катализатора СТК. Установлено, что внесение изменений в технологическую схему производства, способствует снижению энергетических затрат и улучшению состояния экологической безопасности.

Ключевые слова: катализатор, конверсия, технология, совместное осаждение, промотирование, оксиды, экологическая безопасность.

B. HARMASH, Y. BILETSKA

THE IMPROVEMENT OF THE TECHNOLOGICAL SCHEME OF PRODUCTION OF STABILIZED AND PROCESSED CATALYST OF THE MEDIUM-TEMPERATURE CONVERSION OF OXIDE CARBON

The article deals with the possibility of reducing the environmental burden on the environment, for example, by introducing changes in the technological scheme for the production of a stabilized and reformed catalyst for the average temperature conversion of carbon monoxide by steam (STC) from the waste of titanium (IV) oxide production with a low mass fraction of sulfur. The rational conditions of processes of sedimentation, aging, washing and thermal decomposition are proposed, and it allows to reduce the cost price of the target product by eliminating from the technological process the desulfurization stage. The possibility of stabilizing the STC catalyst with hydroxide has been proved. It was determined that the use of samples with ω $[\text{Ca}(\text{OH})_2] \sim 0.75$ mass. % completely eliminates the stage of their desulfurization, since the maximum concentration of H_2S in the gas phase at the exit from the reactor was meager at an industrial scale of 0.04 mg/m^3 . The activity of the obtained samples of the catalyst STK for the constant of the rate of reaction of CO conversion with water vapor at $350 \text{ }^\circ\text{C}$, which averages $2.15 \text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{s})$, corresponds to the current level of activity of existing catalysts STK. It has been established that the use of co-precipitation of all catalyst components differs favorably from the prevailing separation deposition. And with the addition of a flocculant based on $[(-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2)_n]$ polyacrylamide and a high molecular weight polyethylene oxide $[(-\text{OSH}_2\text{CH}_2)_n]$, in comparison with the simple process of settling, the sedimentation rate increases $3\div 6$ times depending on the concentration of the flocculant. This solution allows to obtain a catalyst with increased activity and thermal stability. In this case, the use of chromium (III) sulphate instead of chrome (VI) oxide can facilitate and improve the efficiency of co-precipitation of catalyst components STK. It was established that the introduction of changes in the technological scheme of production, contributes to reducing energy costs and improving the state of environmental safety.

Keywords: catalyst, conversion, technology, co-precipitation, promotion, oxides, ecological safety.

Вступ.

Вирішення питань забезпечення екологічної безпеки навколишнього середовища є досить актуальним для сьогодення. Сучасні технології дозволяють знизити рівень забрудненості навколишнього середовища практично до нуля. На зміну традиційним формам і методам забезпечення екологічної безпеки приходять концепція менеджменту в галузі охорони навколишнього середовища. Вихідною базою для формування такої системи є міжнародний стандарт управління екологічною безпекою ISO 14000 (екологічний менеджмент). Отже, відбулось створення еколого-економічного механізму, що заснований на інноваціях і розробках та узгодженні механізму міжнародних відносин щодо глобального впливу на навколишнє середовище, і сприятиме подальшому врахуванню чинників прийнятного екологічного ризику при прийнятті рішень на державному рівні. Поліпшення екологічного стану може досягатися різними шляхами: внесення змін в технологічні процеси виробництва з метою зменшення шкідливих викидів [1]; оптимізація енергетичних витрат на процес виробництва; використання альтернативних джерел сировини для отримання цільових продуктів; переробка та утилізація відходів виробництва; впровадження та реалізація ідей екологізації в початковий процес під час підготовки майбутніх фахівців [2]. Ми вважаємо перспективним напрямком модернізації існуючих технологічних рішень та схем.

Мета роботи.

Розглянути можливість зменшення екологічного навантаження на оточуюче навколишнє середовище на прикладі розроблення комплексу заходів та внесення змін в існуючу технологічну схему виробництва каталізатора середньотемпературної конверсії оксиду вуглецю водяною парою (СТК). Шляхом використання альтернативної сировини для виробництва каталізатора, та введення промотуючих та стабілізуючих добавок в каталітичну масу.

Аналіз стану питання.

Одним із основних способів одержання H_2 для виробництва нітрогеновмісних добрив є середньотемпературна каталітична конверсія карбон (II) оксиду водяною парою (СТК). Для проведення цього процесу застосовують оксидні ферум-хромові каталізатори. Вони отримали широке застосування, оскільки мають хороші експлуатаційні якості, доволі тривалий термін експлуатації, а також є порівняно дешевими. Сьогодні сировиною для виробництва ферум-хромових каталізаторів є товарний ферум (II) сульфат (залізний купорос – $FeSO_4 \cdot 7H_2O$), який надходить з металургійних підприємств України [3]. В той же час існують хімічні підприємства, де ферум (II) сульфат утворюється як відхід виробництва, який потребує подальшої утилізації. Одним таких є ПАТ «Суміхіпро», на якому побічним продуктом одержання титан (IV) оксиду є саме $FeSO_4$. Він за своїм хімічним складом відповідає вимогам, що пред'являються до технічного залізного купоросу. Використання такого ферум (II) сульфату призведе до зниження собівартості каталізатора СТК [4].

Враховуючи те, що хімічна промисловість України використовує дорогий імпортований природний газ, а також і той факт, що дані каталізатори перед експлуатацією потребують проведення особливих енерго- і трудомістких технологічних операцій, стає дуже важливою підтримка конкурентоспроможності вітчизняних виробників каталізаторів [5].

В промисловості використовують три способи одержання каталізатора СТК, один із них, базується на сумісному осадженні компонентів каталізатора. Він дозволяє, по-перше, спростити сам процес одержання каталізатора за рахунок зменшення кількості технологічних операцій, по-друге, підвищити однорідність каталітичної маси, в порівнянні з методом двокомпонентного осадження, де частково застосовують механічне змішування компонентів. На практиці доведено, що каталізатор, одержаний сумісним осадженням його компонентів, може мати підвищену активність. В основі їх виробництва лежить процес осадження карбонатів або гідроксидів основних компонентів із наступним їх термічним розкладанням для одержання відповідної оксидної маси. Оскільки сучасні виробники використовують найдешевшу та найбільш розповсюджену сульфатну сировину, то зараз гостро стоїть питання відносно проведення витратного та трудомісткого процесу десульфурізації каталізаторів СТК. Останній поки що залишається основним методом нейтралізації сульфуровмісних сполук. Навіть процес багатостадійної промивки не дозволяє досягти необхідного ступеня їх відмивки. Тому, заходи із інтенсифікації процесу промивки осаду та стабілізації каталізаторів відносно виділення H_2S у парогазову суміш під час проведення процесу парової середньотемпературної конверсії CO представляють особливий інтерес. Відомо, що відсутність у каталізаторах сполук Сульфуру досягається за рахунок використання іншої сировини, наприклад, нітратної або хлоридної. Але подібна заміна призводить до неминучого підвищення собівартості Ферум (III)-Хромових (III) каталізаторів, що негативно впливає на їх конкурентну спроможність. Також можливо використовувати технологію механічної активації компонентів каталізатора [10-14].

Експериментальна частина. Відомо, що розробка будь-якої технології неможлива без створення послідовної схеми виробничого процесу, яка об'єднує всі стадії - від завантаження сировини до вивантаження готового продукту. Оскільки запропонована технологія каталізатора СТК за своєю сутністю дуже схожа з існуючою, то і схеми їх виробництва будуть аналогічними. А саме, для одержання осаду теж застосовано процес співосадження, але його спрощено за рахунок того, що зникає необхідність додавання концентрованої сульфатної кислоти для ступеня співосадження основних компонентів. Також, під час старіння суспензії запропоновано додавати флокулянт на основі поліакриламідів для прискорення процесу розділення твердої і рідкої фаз. На стадії репульпації в промивну воду необхідно додавати розчин полівінілового спирту, який істотно підвищує ефективність даного процесу і дозволяє відмовитися

від стадії третинної фільтрації. Крім того, на стадії подрібнення каталізаторної маси перед таблетуванням запропоноване введення стабілізатора і промотора на основі $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та KOH відповідно. Технологічну схему виробництва такого каталізатора з альтернативної сировини, яка є відходом виробництва титан (IV) оксиду на ПАТ «Сумихімпром», представлено на (рис 1) [6].

Відповідно до наведеної технологічної схеми, вихідні реагенти завантажують у змішувачі 1 та 14, обладнані механічними мішалками, та подають демінералізовану воду, для утворення розчинів необхідної концентрації. Далі, утворені розчини одночасно подають у реактор-осаджувач 2, обладнаний мішалкою, сорочкою для обігріву, рН-метром. Для забезпечення найбільшої ефективності процес сумісного осадження проводять при $\text{pH} = 6,8 \div 7,5$, температурі $60 \div 70^\circ\text{C}$, швидкості подачі розчинів у реактор-осаджувач $0,2 \div 0,75 \text{ м}^3/\text{год}$ та постійному перемішуванні

($\text{Re} = 1800 \div 2000$). Після цього утворена суспензія надходить у згущувач 3, куди подають флокулянт на основі поліакриламідю для підвищення швидкості седиментації твердої фази. Далі, її піддають гідротермальному старінню протягом 4÷5 год, і лише потім відокремлюють від рідкої фази (маточника) декантацією та направляють у збірник 4. Звідти вологий осад надходить у вакуум-фільтр 5, де його також відділяють від рідкої фази і промивають від супутніх іонів Na^{2+} та SO_4^{2-} . Для оптимізації технологічного режиму з метою ресурсозбереження первинну промивку осаду від натрій сульфату здійснюють промивною водою вторинної фільтрації, або конденсатом. Одержаний таким чином осад направляють у репульсатор 6, де змішують із конденсатом. Далі, він надходить у вакуум-фільтр 7, де остаточно відокремлюють від рідкої фази. Відмитий осад через шнековий живильник 8 потрапляє у барабанну сушарку 9.

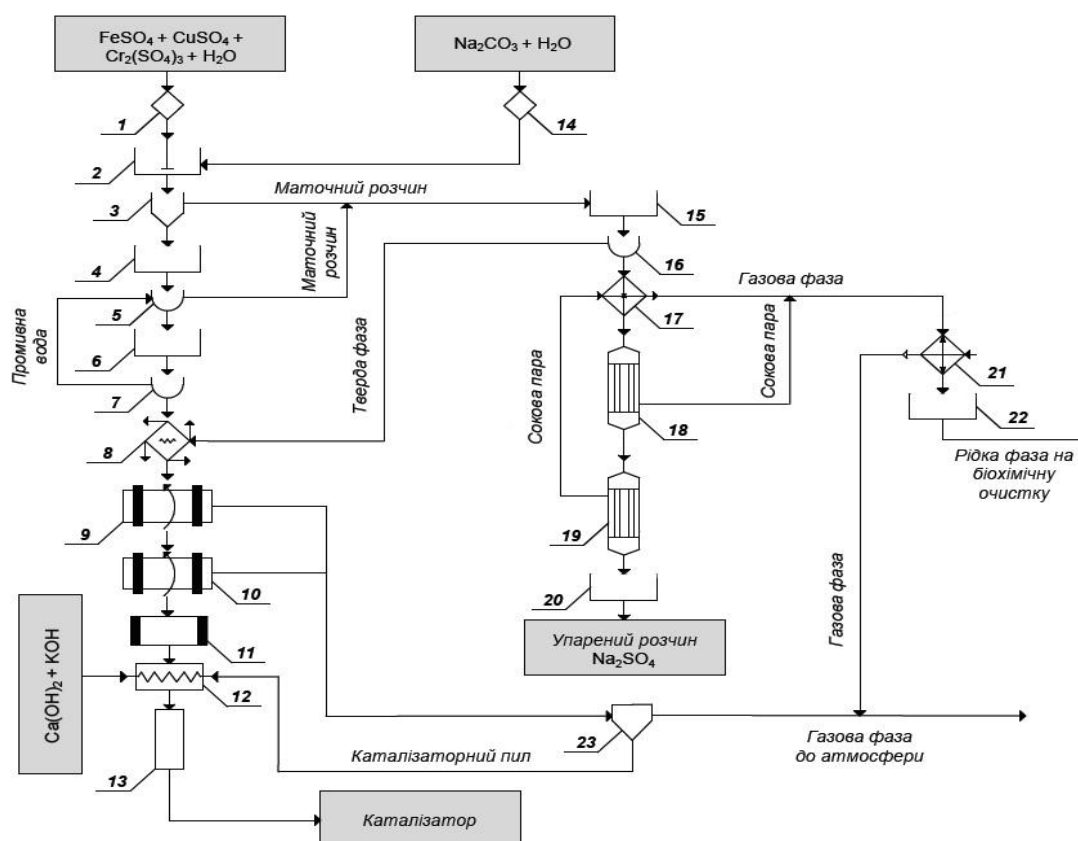


Рисунок 1 – Технологічна схема одержання стабілізованого та промотованого каталізатора СТК із низькою масовою часткою Сульфуру з використанням альтернативної сировини з ПАТ «Сумихімпром»:

- 1, 14 – змішувач; 2 – реактор-осаджувач; 3, 12 – згущувач; 4 – збірник згущеної маси; 5, 7, 16 – вакуум-фільтр; 6 – репульсатор; 8 – шнековий живильник; 9 – барабанна сушарка; 10 – піч для прожарювання; 11 – кульовий млин; 12 – шнекова мішалка; 13 – таблетшина; 15 – збірник маточного розчину; 17 – підігрівач; 18, 19 – випарні апарати I-го та II-го ступеня відповідно; 20 – збірник упареного розчину; 21 – конденсатор-холодильник; 22 – збірник конденсату; 23 – уловлювач каталізаторного пилу

Після цього суху масу сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) завантажують у барабанну піч 10, де відбувається процес її прожарювання димовими газами при температурі $(370 \pm 10)^\circ\text{C}$. Газова фаза після

сушарки 9 та печі 10 надходить до уловлювача каталізаторного пилу 23. Далі просушену масу піддають подрібненню на кульовому млині 11. Для стабілізації та промотування до шихти додають необхідну

кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та KOH , ретельно перемішують у шнековому змішувачі 12 та додають графіт, який є компонентом, що зв'язує. Одержану таким чином шихту формують у таблетки потрібних розмірів на таблетмашині 13.

Маточний розчин після згущувача 3 та промивну воду після фільтра 5 направляють у збірник маточника 15, звідки через фільтр 16 направляють у підігрівач 17, де він підігрівається соковим паром, який виходить з випарки другого ступеня 19, після чого розчин натрій сульфату надходить у випарку першого ступеня 18, а потім у випарку другого ступеня 19 та збірник упареного розчину 20.

Сокова пара із випарки першого ступеня 18 та підігрівача 17 відводиться у конденсатор-холодильник 21, звідки несконденсована пара виводиться в атмосферу, а паровий конденсат надходить у збірник 22 і після нього спрямовується на біохімічне очищення [6].

Обговорення результатів: В процесі проведення досліджень розглядали вплив флокулянтів на процес розділення суспензії на основі сполук Ферум (II), Хрому (III) та Купруму (II). Як відомо флокуляція – це вид коагуляції, під час якої дрібні частки, що знаходяться в зваженому стані, зокрема в рідкому, утворюють рихлі пластівчасті скупчення, тобто флокули. В рідких дисперсних системах (золях, суспензіях, емульсіях, латексах) даний процес відбувається під впливом речовин, що спеціально додаються – флокулянтів. У теперішній час найефективнішими флокулянтами є розчинні високомолекулярні сполуки, особливо поліелектроліти або неіоногенні полімери [7].

Дію полімерних флокулянтів зазвичай пояснюють адсорбцією ниткоподібних макромолекул одночасно на різних частках. Агрегати, що виникають при цьому, утворюють пластівці, які легко піддаються відстоюванню під дією сили тяжіння та видаляються фільтруванням. Вказані реагенти (полісиліцієва кислота, поліакриламід, високомолекулярний поліетиленоксид та ін.) широко використовуються у промисловості, зокрема під час підготовки води для технічних і побутових потреб, збагаченні корисних копалини, в паперовому виробництві, в процесах виділення цінних продуктів з виробництв.

В зв'язку з цим, запропоновано використовувати вказані полімерні флокулянти під час седиментації у маточному розчині одержаного осаду сполук Ферум (II), Хрому (III) та Купруму (II). Дане рішення не випадкове, оскільки існують певні труднощі під час розділення твердої і рідкої фаз, пов'язані з збільшенням тривалості даного процесу, яка неминує призводить до підвищення виробничих витрат [8].

Для досліджень обрано осад, одержаний під час використання Na_2CO_3 та два найбільш ефективних та розповсюджених реагенти, а саме, поліакриламід $[(-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2-)_n]$ та високомолекулярний поліетиленоксид $[(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_n]$. Їх розчини з масовою часткою 0,1 % додавали до відібраних проб щойно утвореної суспензії таким чином, щоб забезпечувалося їх повне змішування. Після цього фіксували момент повного розшарування суспензії і визначали об'єм ущільненої твердої фази. Вибір концентрації здійснювали згідно загально відомим нормам, оскільки їх надлишок призводить до утворення суцільної сітки асоційованих молекул полімеру, яка утримує в нерухомому стані колоїдні частки осаду, і тим самим заважає одержанню великих агрегатів [9].

Результати проведених досліджень наведено у табл. 1.

Аналіз одержаних даних свідчить про те, що використання вказаних флокулянтів призводить до значного зменшення тривалості процесів розшарування суспензії та ущільнення її твердої фази. В порівнянні з простим процесом відстоювання швидкість седиментації збільшується в 3÷6 разів залежно від концентрації флокулянту. При цьому, поліакриламід виявився більш ефективним у даному процесі. За умови, коли його масова частка у рідкій фазі суспензії 1 мас. %, вдалося досягти рекордного часу розшарування, який склав усього 10 хв. При цьому, ущільнення осаду збільшилося на ~44 % у порівнянні з процесом седиментації без використання флокулянтів [6].

Подібні дослідження були проведені і для суспензій, одержаних за допомогою осаджувачів на основі NaOH та $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ та оброблених вже тільки поліакриламідом із його масовою часткою у рідкій фазі в суспензії 1 мас. %. В результаті отримано дані, які наведені в табл. 2.

Таблиця 1 – Вплив флокулянтів на процес розділення суспензії на основі сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) (осаджувач Na_2CO_3)

Найменування	Масова частка флокулянту в рідкій фазі, %	Об'єм суспензії, cm^3	Об'єм відстоюного осаду, cm^3	Час повного розшарування, хв
Високомолекулярний поліетиленоксид $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_n$	0,25	100	47	23
	0,50	100	41	22
	0,75	100	33	14
	1,00	100	33	14
Поліакриламід $(-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2-)_n$	0,25	100	36	21
	0,50	100	32	18
	0,75	100	27	11
	1,00	100	27	10
Без флокулянту	0	100	48	60

Таблиця 2 – Вплив флокулянтів на процес розділення суспензій на основі сполук Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II), одержаних за допомогою різних осаджувачів

Найменування	Об'єм суспензії, см ³	Об'єм відстояного осаду, см ³		Час повного розшарування, хв	
		NaOH	(NH ₄) ₂ CO ₃	NaOH	(NH ₄) ₂ CO ₃
Поліакриламід (1 мас. %)	100	25	30	11	13
Без флокулянту	100	43	54	57	69

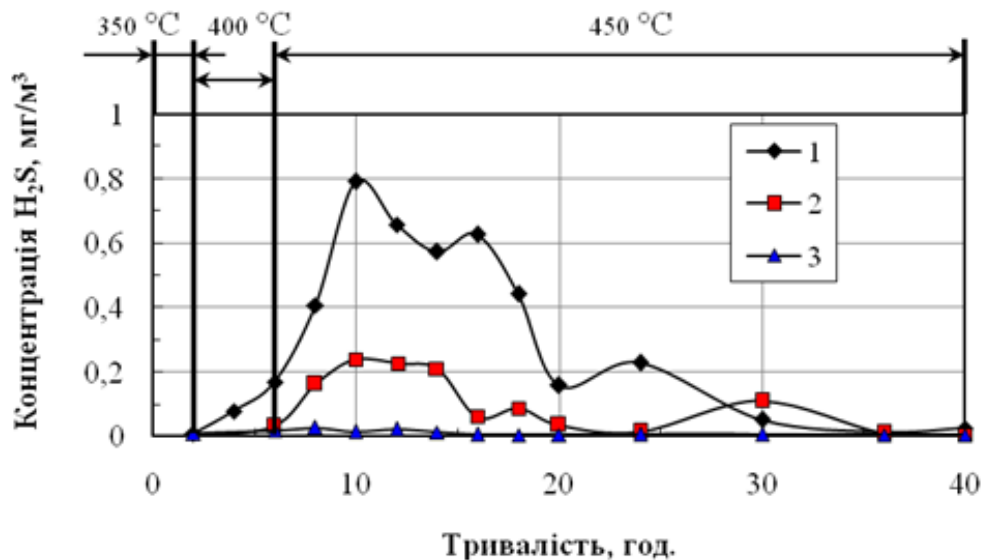


Рисунок 2 – Виділення дигідроген сульфур з різних каталізаторів СТК залежно від температури та тривалості обробки: 1 – каталізатор СТК-СМТ; 2 – дослідний нестабілізований каталізатор; 3 – дослідний стабілізований каталізатор

Із даних, що наведені у таблиці, видно, що і у випадках інших осаджувачів використання поліакриламід також дає значне прискорення процесу розділення суспензії. Гірше за всіх ущільнився осад, який утворений дією розчину амоній карбонату на розчини вихідних солей Феруму (II), Хрому (III) та Купруму (II) [8].

Дослідження процесу десульфурізації зразків каталізатора СТК. Оскільки основну частину каталізаторів середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою виробляють із сульфатної сировини, то сполуки Сульфуру неминуче потрапляють до складу готового продукту. Навіть його незначна кількість призводить до утворення шкідливого дигідроген сульфур (H₂S). Тому, у теперішній час практично всім виробникам амоніаку доводиться проводити доволі витратну стадію десульфурізації свіжого каталізатора СТК. Як було зазначено вище її тривалість може складати від 50 до 100 год, залежно від масової частки Сульфуру у каталізаторі та від вимог підприємства. Для безпечного запуску конвертора СО другого ступеня допустима концентрація H₂S у конвертованому газі має не перевищувати 0,15÷0,2 мг/м³. [9]

Багато сучасних виробників каталізаторів СТК випускають продукцію із зниженою масовою часткою Сульфуру (< 0,03 %). При цьому, вони позиціонують її як ту, яка не потребує десульфурізації, оскільки під час їх роботи виділення H₂S практично не

відбувається. В зв'язку з цим постало питання дослідження вказаного процесу у широкому інтервалі температур та часу під час використання одержаних зразків каталізатора СТК, оскільки в них масова частка Сульфуру складає 0,0035 %, що, в свою чергу, є дуже низьким показником. Крім того, також запропоновано нове технологічне рішення, сутність якого полягає у стабілізації дослідного зразка відносно виділення дигідроген сульфур за умови введення до його складу невеликої кількості кальцій гідроксиду. У такому разі Ca(OH)₂ взаємодіє з невідмитими сульфат-йонами, і тим самим перешкоджає його надходженню до каталізатора СО другого ступеня. Хімізм процесу стабілізації розглянуто на прикладі наступного рівняння реакції:



Іншими словами, під час взаємодії з супутніми сульфат-йонами кальцій гідроксид утворює термічно стійку та нейтральну, відносно каталізатора СТК, сполуку, яка залишається у його складі і не отрує ані купрумвмісний промотор, ані каталізатор низькотемпературної конверсії СО.

Для здійснення стабілізації каталізаторну оксидну масу змішували з розчином Ca(OH)₂ з масовою часткою 10 % перед процесом її формування у таблетки. Витрата розчину складає 0,11 см³ на 1 г каталізаторної маси. При цьому у готовому сухому каталізаторі масова частка Ca(OH)₂ складатиме ~1,0 %. Ця кількість достатня для зв'язування всіх

сульфат-йонів в каталізаторі. Особливістю утвореного CaSO_4 є те, що він не відновлюється до H_2S ані CO , ані H_2 за умов проведення процесу конверсії.

Для дослідження обрано три зразки каталізатора. Перший – це вітчизняний продукт під маркою СТК-СМТ, другий – це нестабілізований одержаний зразок, а третій – це стабілізований одержаний зразок. Процес десульфурізації проведено за тих же умов, що і відновлення, за винятком тривалості та температурного інтервалу. В результаті цього одержано ряд даних, які дозволили сформувати графічну залежність концентрації дигідроген сульфур у газі від тривалості обробки за різних температур, яку представлено на рис. 2.

Як видно з діаграми, виділення дигідроген сульфур з усіх дослідних зразків починається через 4 год. при температурі ≥ 400 °С. Через 10 годин при температурі 450 °С концентрація H_2S у газовій фазі на виході з реактору набуває свого найвищого значення, яке складає 0,79 та 0,24 мг/м^3 для першого і другого зразків відповідно. Очевидно, що зниження масової частки S в осаді позитивно позначилося на процесі десульфурізації готового каталізатора. Із збільшенням тривалості спостерігається поступове зниження концентрації H_2S у газовій фазі. Натомість, для першого зразка така залежність не характерна, а зниження $\text{C}(\text{H}_2\text{S})$ відбувається стрибкоподібно. Тобто, через 16 год. зафіксовано її підвищення з 0,57 до 0,63 мг/м^3 , далі, впродовж наступних 4 годин – її зниження до 0,16 мг/м^3 , а потім знову підвищення до 0,23 мг/м^3 через 4 години. Практично повне припинення виділення H_2S у газову фазу для першого і другого зразків спостерігається через 35 годин роботи. При цьому його концентрація знижується до мізерних у промисловому масштабі 0,01÷0,02 мг/м^3 . А враховуючи граничну концентрацію дигідроген сульфур для подачі газової фази до конвертора CO другого ступеня (0,15÷0,2 мг/м^3), тривалість десульфурізації і першого, і другого зразків можна зменшити до 30 і 16 годин відповідно. Що стосується стабілізованого третього дослідного зразка, то в процесі роботи максимальна концентрація дигідроген сульфур у газовій фазі, яку вдалося зафіксувати, склала усього 0,026 мг/м^3 через 14 год роботи за температури 450 °С. Із наближенням до 20 годинної відмітки $\text{C}(\text{H}_2\text{S})$ знизилася до 0,01 мг/м^3 і далі вже не піднімалася. З такими показниками роботи десульфурізацію нового каталізатора можна взагалі не проводити, оскільки навіть найвище значення $\text{C}(\text{H}_2\text{S})$ є нижчим за гранично допустиме.

Висновки: Для вирішення питань забезпечення екологічної безпеки навколишнього середовища необхідна модернізація існуючих технологічних рішень та схем. Розроблення комплексу заходів та внесення змін в існуючу технологічну схему виробництва каталізатора середньотемпературної конверсії оксиду вуглицю водяною парою (СТК) створено як дієвий механізм щодо зменшення екологічного навантаження на оточуюче навколишнє середовище. В статті доведено, що запропоновані зміни до технологічної схеми виробництва каталізатора СТК дозволяють одержати із застосуванням альтернатив-

ної сировини на основі ферум (II) сульфату гептагідрату ПАТ «Сумхімпром», зразки каталізатора, які піддаються відновленню значно швидше, ніж їх промисловий аналог, СТК-СМТ. Тривалість даного процесу зменшилася на ~20 % Крім того, наявність великої кількості Fe_3O_4 у складі одержаних каталізаторів сприяє зниженню на ~21 % витрати відновника, H_2 . Зрозуміло, що вказані переваги дозволяють досягти більшої ефективності процесу відновлення за рахунок істотної економії матеріальних коштів. Досліджено процес десульфурізації одержаних каталізаторів СТК. У випадку нестабілізованих зразків її оптимальна тривалість складає ~16 годин при температурі ≤ 450 °С. При цьому, концентрація H_2S у газовій фазі на виході з реактора знижується з 0,24 до 0,06 мг/м^3 , що відповідає виробничим вимогам для безпечного запуску конвертора CO другого ступеня. В результаті проведених досліджень визначено, що використання стабілізованих зразків каталізатора СТК з $\omega[\text{Ca}(\text{OH})_2] > 0,5$ мас.% дозволяє повністю відмовитися від дорогої і тривалої стадії їх десульфурізації, оскільки максимальна концентрація H_2S у газовій фазі на виході з реактора склала мізерні у промисловому масштабі 0,02÷0,04 мг/м^3 . Визначено оптимальну масову частку $\text{Ca}(\text{OH})_2$, яка складає ~0,75 %. Проведено дослідження активності одержаних стабілізованих зразків каталізатора СТК. Визначено, що вона в середньому складає 2,15 $\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$, в той час, як для СТК-СМТ дане значення не перевищує 2,13 $\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$. При цьому, найактивнішим виявився зразок, осаджений розчином Na_2CO_3 [2,16 $\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$]. Його використання дозволяє, в середньому на 3,5 %, підвищити ступінь перетворення CO у CO_2 у порівнянні з СТК-СМТ. Імовірно, не останню роль в цьому відіграло збільшене на 6,5 % значення його питомої поверхні (54,7 $\text{м}^2/\text{г}$ проти 51,4 $\text{м}^2/\text{г}$ для СТК-СМТ) та більш рівномірний розподіл пор за ефективними радіусами.

Список літератури

1. Г. Обиход. Екологічна безпека як пріоритетний фактор міжнародних відносин в умовах глобалізації: паритетні засади та принципи формування [Електронний ресурс] / Г. Обиход, А. Омельченко, В. Бойко // Економіка природокористування і охорони довкілля. - 2015. - 2015. - С. 22-34. - Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/epod_2015_2015_5.
2. Екологічна безпека як складова державної політики України: понятійно-термінологічний аспект [Електронний ресурс] / О. М. Калашник. // Демократичне врядування. - 2018. - Вип. 21. - Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/DeVr_2018_21_4
3. Янковський, М. А. Технологія аміаку : Навчальний посібник / Янковський М. А., Демиденко І. М., Мельников Б. І. - Дніпропетровськ: УДХТУ, 2004. - 300 С.
4. Лобойко, А.Я. История, проблемы и перспективы железохромового катализатора конверсии оксида углерода (II) / А.Я. Лобойко, Е.А. Михайлова, Н.Б. Маркова, А.Н. Бутенко, М.И. Ворожбян, А.Л. Синческул, Б.К. Гармаш // Вопросы химии и химической технологии. - 2009. - №. 6. - С. 116-127.
5. О.Я. Лобойко, Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ Технологія звязаного азоту: підручник. - Харків: НТУ «ХПІ», 2007. - 536 С
6. Б.К.Гармаш Технологія каталізатора середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою. / дис. кандидата техн. наук : 05.17.01.-Харьков 2013 с.
7. Б. К. Гармаш, М. И. Ворожбян, А. Я. Лобойко, Е. А. Михайлова, С. А. Киселева. Исследование влияния технологических параметров приготовления железохромового катализатора кон-

- версии (CO) на его эксплуатационные характеристики Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 2/6 (56). – С. 55–58.
8. С. О. Михайлова, М. О. Мороз, О. Л. Сінческул. Хімічне осадження карбонату кальцію різних кристалічних модифікацій Вісник Нац. техн. ун-ту "ХПІ" : зб. наук. пр. Сер.: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків : НТУ "ХПІ", 2017. – № 48 (1269). – С. 68–73.
 9. Аммиак. Вопросы технологии / [Демиденко И. М., Янковский Н. А., Степанов В. А. и др.]; под ред. Н. А. Янковского. – Донецк : ГИК «Новая печать», 2001. – 497 с.
 10. Пат. № 2291744 RU, В 01J23/745. Способ приготовления катализатора для среднетемпературной конверсии оксида углерода. Заявл. 2005.12.08. Оpubl. 2007.01.20.
 11. Пат. № 2004117382 RU, В 01J23/80. Способ получения катализатора для конверсии оксида углерода. Заявл. 2004.06.07. Оpubl. 2006.02.27.
 12. Пат. 2603641 Российская Федерация, МПК С1, В01J23/755, В01J23/745, В01J23/72, С01В3/16. Способ приготовления катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром / А.А. Ильин, А.П. Ильин, М.А. Лапшин, Р.Н. Румянцев; заявитель и патентообладатель: Ивановский госуд. хим.-тех. ун-т. – №2007100770/04; опубл. 27.11. 2016, бюл. №33.
 13. Д.В. Бабайкин, А.А. Ильин, А.П. Ильин, Р.Н. Румянцев, К.О. Денисова Исследование образования примесей в процессе конверсии оксида углерода при получении аммиака на агрегатах большой единичной мощности / Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2015. – Т.58. – №9. – С. 29–33.
 14. А.А. Ильин, Р.Н. Румянцев, М.А. Лапшин, А.П. Ильин, Д.С. Попов, А.А. Чуясова Разработка ресурсосберегающей технологии катализаторов среднетемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака / Российский химический журнал. –2018. –Т.62, –№4, –С. 43–47.
- References (transliterated)**
1. Н. Obiyhod. Ekologichna bezpeka yak prioritetnyy factor mizhnarodnih vidnosiyin v umovah globalizacii: paritetni zasady ta priynzypiy formuvannya [Electronniy resource] / Н. Obiyhod, А. Omel'chenko, V. Boyko // Ekonomika priyrodokoriystuvannya i ohoronyi dovkilliya. – 2015. – 2015. – С. 22–34. – Access mode: http://nbuv.gov.ua/UJRN/epod_2015_2015_5.
 2. Ekologichna bezpeka iyak skladova derzhavnoiyi polityiki Ukrainiyniy: ponyatiyno-terminologichniy aspekt [Electronniy resource] / О. М. Kalashnik. // Demokratyichne vryyaduvannya. – Vypr. 21. – Access mode: http://nbuv.gov.ua/UJRN/DeVr_2018_21_4.
 3. Yankovskyy, M. A. Tekhnolohiya ammiaku : Navchalnyy posibnyk / Yankov's'kyu M. A., Demydenko I. M., Melnykov B. I. – Dnipropetrovsk: UDKHTU, 2004. – 300 S. Lobyko, A.YA.
 4. Ystoryya, problemy y perspektyvy zhelezokhromovoho katalyzatora konversyyi oksyda ughleroda (II) / A.YA. Lobyko, E.A. Mykhaylova, N.B. Markova, A.N. Butenko, M.Y. Vorozhbyyan, A.L. Syncheskul, B.K. Harmash //Voprosy khymyy y khymycheskoy tekhnolohyy. – 2009. – №. 6. – S. 116–127.
 5. O.YA. Lobyko, L.L. Tovazhnyansky Tekhnolohyya zvyazano azotu: pidruchnyk. - Kharkiv: NTU «KHPI», 2007. – 536 S.
 6. B.K.Harmash Tekhnolohiya katalyzatora serednotemperaturnoy konversiyi karbon (II) oksydu vodyanoyu paroyu. / dys. ... kandydyta tekhn. nauk : 05.17.01.–Kharkov 2013 S.
 7. B. K. Harmash, M. Y. Vorozhbyyan, A. YA. Lobyko, E. A. Mykhaylova, S. A. Kyseleva Yssledovanye vlyanyaya tekhnolohycheskykh parametrov pryhotovlenyya zhelezokhromovoho katalyzatora konversyyi (SO) na eho ekspluatatsyonnye kharakterystyky Skhidno-Yevropeyskyy zhurnalпередovykh tekhnolohiy. – 2012. – № 2/6 (56). – S. 55–58.
 8. YE. O. Mykhaylova, M. O. Moroz, O. L. Sincheskul Khimichne osadzheniya karbonatu kaltsiyu riznykh krystalichnykh modyfykatsiy Visnyk Nats. tekhn. un-tu "KHPI" : zb. nauk. pr. Ser.: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiya. – Kharkiv : NTU "KHPI", 2017. – № 48 (1269). – S. 68–73.
 9. Ammyak. Voprosy tekhnolohyy / [Demydenko Y. M., Yankovskyy N. A., Stepanov V. A. y dr.]; pod red. N. A. Yankovskoho. – Donetsk : HYK «Novaya pechat», 2001. – 497 s.
 10. Pat. № 2291744 RU, В 01J23 / 745. Sposob prigotovleniya katalyzatora dlya srednetemperaturnoy konversii oksida ughleroda. Zayavl. 2005.12.08. Opubl. 2007.01.20.
 11. Pat. № 2004117382 RU, В 01J23 / 80. Sposob polucheniya katalyzatora dlya konversii oksida ughleroda. Zayavl. 2004.06.07. Opubl. 2006.02.27.
 12. Pat. 2603641 Rossiyskaya Federatsiya, MPK S1, V01J23 / 755, V01J23 / 745, B01J23 / 72, S01B3 / 16. Sposob prigotovleniya katalyzatora srednetemperaturnoy konversii oksida ughleroda vodyanyim parom / А.А. Il'in, А.Р. Il'in, М. А. Lapshin, R.N. Rumyantsev; zayavitel' i patentoobladatel': Ivanovskiy gosud. khim.-tekh. un-t ... - №2007100770 / 04; opubl. 27.11. 2016 byul. №33.
 13. D.V. Babaykin, A.A. Il'in, A.P. Il'in, R.N. Rumyantsev, K.O. Denisova Issledovaniye obrazovaniya primesev v protsesse konversii oksida ughleroda pri poluchenii ammiaka na agregatakh bol'shoy yedinichnoy moshchnosti / Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. – 2015. – Т.58. – №9. – С. 29–33.
 14. А.А. Il'in, R.N. Rumyantsev, М.А. Lapshin, А.Р. Il'in, D.S. Popov, А.А. Chuyasova Razrabotka resursoberegayushchey tekhnologii katalyzatorov srednetemperaturnoy konversii monooksida ughleroda v proizvodstve ammiaka / Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal. – 2018. –Т.62, –№4, –S. 43–47.

Надійшла (received) 29.03.19.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Гармаш Богдан Костянтинович (Гармаш Богдан Константинович, Garmash Bogdan) – кандидат технічних наук, доцент кафедри охорони праці та навколишнього середовища, Український державний університет залізничного транспорту, Харків, Україна <http://orcid.org/0000-0003-2115-1994> email: bonibnbn@gmail.com.

Білецька Євгенія Сергіївна (Белецкая Евгения Сергеевна, Biletska Evgenia) – аспірант, Український державний університет залізничного транспорту, Харків, Україна <https://orcid.org/0000-0002-9525-7399> email: 77beletskaya@gmail.com.

ЗМІСТ

Т. А. Білоус, Г. Г. Тульський, І. Х. Шахін, К. М. Кротінова Адсорбція оцтової кислоти та промоторів утворення пероксо-груп на платині при високих анодних потенціалах.....	3
С. О. Водолажченко, Л. В. Ляшок, С. Г. Дерібо, В. П. Гомозов Електрохімічний синтез пористого кристалічного оксиду танталу	8
Г. С. Попенко, Т. Б. Белікова, В. М. Шумейко Датчик рН з частотним виходом для екологічного контролю води	13
С. І. Авіна, Г. С. Привалова, О. В. Кобзев, В. Д. Штепа Одержання та властивості керамічних пігментів на основі відпрацьованих каталізаторів	19
К. О. Махлай, М. А. Цейтлін, В. Ф. Райко Очищення стічних вод забійного цеху птахофабрики коагуляцією	24
Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш Термодинаміка, статика і кінетика сорбції на природних сорбентах	31
О. О. Андрущенко, О. І. Пилипенко Електрохімічне формування тонких інтерференційно-забарвлених оксидних плівок на сплаві Ti_6Al_4V в сульфатному електроліті.....	36
О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна, І. О. Іваницька, В. О. Ханюков, К. О. Китайгора Умови утворення і фізико-хімічна характеристика літєвих координаційних нітратів лантаноїдів $Li_3[Ln_2(NO_3)_9] \cdot 3H_2O$ (Ln – La–Nd).....	41
К. С. Рутковська, А. Г. Тульська, І. В. Сінкевич, О. Ю. Бровін, О. Ю. Білозьоров Методологія активації пористих графітових електродів	49
Н.Ю. Масалітіна, А.С. Савенков, О.М. Близнюк, О.М. Огурцов, М.Ф. Клещев Розробка нових форм каталітичних елементів в реакторах окиснення амоніаку з нерухомим зернистим шаром	55
В. М. Артеменко, А. О. Майзеліс Застосування сплаву цинк-нікель в технології цинкування.....	61
Б.К. Гармаш, Є.С. Білецька Вдосконалення технологічної схеми виробництва стабілізованого та промотованого каталізатора середньотемпературної конверсії оксида вуглицю	65

ABSTRACT

<i>T. A. Bilous, G. G. Tulsy, I. H. Chahine, K. N. Krotinova</i> Adsorption of acetic acid and the promoters of formation of peroxy groups on platinum at high anodic potentials	3
<i>S. A. Vodolazchenko, L. V. Lyashok, S. G. Deribo, V. P. Gomofov</i> Electrochemical synthesis of porous crystalline tantalum oxide	8
<i>G. Popenko, T. Belikova, V. Shumeiko</i> pH sensor with frequency output for ecological control of water	13
<i>S. I. Avina, G. S. Pryvalova, O. V. Kobzev, V. D. Shtepa</i> Obtaining and properties of ceramic pigments on the basis of spent catalysts	19
<i>K. Makhlay, M. Zeitlin, V. Raiko</i> Treatment of wastewater of poultry abattoir by coagulation.....	24
<i>Ja.M. Gumnitsky, V.V. Sabadash</i> Thermodynamics, static and kinetics of sorption on natural sorbents	31
<i>O. O. Andrushhenko, A. I. Pilipenko</i> Electrochemical formation of thin interference-dyed oxide films in Ti ₆ Al ₄ V alloy in sulfate electrolytes	36
<i>O. G. Dryuchko, D.O. Storozhenko, N. V. Bunyakina, I. O. Ivanytska, V. O. Khaniukov, K. O. Kytaihora</i> Conditions of formation and physico-chemical characteristics of lithium coordination nitrates of lanthanoids Li ₃ [Ln ₂ (NO ₃) ₉]·3H ₂ O (Ln – La–Nd).....	41
<i>K. S. Rutkovska, A. G. Tulskaia, I. V. Senkevich, A. Y. Brovin, A. Y. Belozerov</i> Activation of porous graphite electrodes	49
<i>N.Yu. Masalitina, A.S. Savenkov, O.N. Bliznjuk, A.N. Ogurtsov, N.F. Kleshhev</i> Development of new forms of catalytic elements in ammonia oxidation reactors with a fixed granular bed.....	55
<i>V. M. Artemenko, A. A. Maizelis</i> Using zinc-nickel alloy in the zinc deposition technology	61
<i>B. Harmash, Y. Biletska</i> The improvement of the technological scheme of production of stabilized and processed catalyst of the medium-temperature conversion of oxide carbon.....	65

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО ПОЛІТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ».

СЕРІЯ: ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

Збірник наукових праць

№ 1 – 2019

Науковий редактор: д-р техн. наук, проф. І. М. Рищенко , НТУ «ХПІ», Україна.

Відповідальний редактор: канд. техн. наук, доц. О. О. Гапонова, НТУ «ХПІ», Україна.

Технічний редактор: О. Є. Дєлова

Відповідальний за випуск В. П. Шайда, канд. техн. наук

Адреса редакції та видавництва: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2, НТУ «ХПІ»
Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії (ННІ ХТІ)
Тел.. (057)707-60-96, e-mail: redaktor.ccte.0821@gmail.com.

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ №23780-13620Р від 14.02.2019

Підп. до друку 10.06.2019. Формат 60×80 1/8. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Times. Умов. друк. арк. 8,55.
Тираж 100 прим. Зам. № 89. Ціна договірна.

Друк ФОП Завочкин Д.Л., м. Харків, вул. Плеханівська, 16