

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний технічний університет
«Харківський 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**

№ 2

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

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

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

No. 2

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. – № 2 2019. – 72 с. – ISSN 2079-0821.

У збірнику представлені результати досліджень в галузі хімії, хімічної технології та інженерії, харчових технологій, фармацевтичної та промислової біотехнології, екології та ресурсозбереження.

The collection presents the results of research in the field of chemistry, chemical technology and engineering, food technologies, pharmaceutical and industrial biotechnology, ecology and resource saving.

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. Є., 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;

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

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

Посохов Є. 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;

Шаповорев 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 Ştiinţe tehnice, Profesor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;

Denafas Gintaras, Dr., Profesor, 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;

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

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

Tovazhnyanskyy 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;

Shaporev 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 Ştiinţe tehnice, Profesor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;

Denafas Gintaras, Dr., Profesor, 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 № 8 від 27 вересня 2019 р.

Рекомендовано до друку Вченою Радою НТУ «ХПІ»

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

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОАГУЛЯЦИИ СТОЧНЫХ ВОД ПТИЦЕФАБРИК С РАЗЛИЧНЫМ СОСТАВОМ СТОКОВ

Сточные воды убойного цеха птицефабрик относятся к сильно загрязненным и должны проходить предварительную очистку на локальных очистных сооружениях перед их сбросом в канализацию. Эти сточные воды содержат большое количество различных загрязнений таких как пух, перо, кровь, каньга, песок, жиры, моющие средства и т.п. Все эти загрязнения находятся в сточных водах в высоких концентрациях и сброс недостаточно очищенных или вовсе неочищенных сточных вод приводит к снижению эффективности, а иногда и к полному выходу из строя очистных канализаций. Для локальной очистки наиболее широкое распространение получила технологическая схема, состоящая из усреднителя с механическим или пневматическим перемешиванием, насосной станции, решеток для грубой механической очистки и флотатора с предварительной реагентной обработкой. При правильно настроенном технологическом режиме такая схема дает достаточно высокую и стабильную эффективность очистки. Наиболее проблемным и сложным узлом данной технологической схемы является реагентная обработка. В основном, реагентная обработка представлена коагуляцией с корректировкой pH и последующим добавлением флокулянтов. В качестве коагулянтов в основном используются соли железа и алюминия, так же сейчас есть большое количество различных органических коагулянтов. Сложность данного узла заключается в отладке технологического режима очистных сооружений предприятия, поскольку дозы реагентов, их типы и условия применения могут кардинально отличаться даже между предприятиями, работающими по одной технологии. Связано это с множеством факторов начиная от культуры производства и заканчивая качеством используемой технической воды на заводе. В данной работе рассмотрены закономерности протекания процесса коагуляции сточных вод убойных цехов двух предприятий выпускающих одинаковую продукцию. При этом на одном предприятии установлено более современное оборудование и там удельное водопотребление ниже, а концентрация загрязнений в стоке выше. Так на предприятии с более современной оснасткой содержание взвешенных веществ на входе 2500 мг/л, а у более старого предприятия – 800 мг/л. В статье изучены закономерности протекания коагуляции сточных вод с применением трех типов коагулянтов: хлорное железо, сернокислое железо, полиоксихлорид алюминия. 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 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 для обоих стоков. Полученные результаты позволяют оперативно корректировать технологический режим очистных сооружений с изменением качества исходного стока.

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

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

ЗАКОНОМІРНОСТІ КОАГУЛЯЦІЇ СТІЧНИХ ВОД ПТАХОФАБРИК З РІЗНИМ СКЛАДОМ СТОКІВ

Стічні води забійного цеху птахофабрик відносяться до сильно забруднених і мають проходити попередню очистку на локальних очисних спорудах перед їх скиданням до каналізації. Ці стічні води містять велику кількість різноманітних забруднень таких як пух, перо, кров, каньга, пісок, жири, миючі засоби і т.д. Усі ці забруднення знаходяться в стічних водах у високих концентраціях й скидання недостатньо очищених чи взагалі не очищених стічних вод призводить до зниження ефективності, а інколи і повного виходу зі строю очисних споруд каналізації. Для локальної очистки найбільш широке розповсюдження набула технологічна схема, що складається з усереднювача с механічним чи пневматичним перемішуванням, насосної станції, решіток грубої механічної очистки і флотатора з попередньою реагентною обробкою. При правильно налаштованому технологічному режимі така схема показує достатню високу і стабільну ефективність очищення. Найбільш проблемним й складним вузлом даної технологічної схеми є реагентна обробка. В основному, реагентна обробка представлена коагуляцією с корекцією pH і послідуочим додаванням флокулянта. В якості коагулянта в основному використовують солі заліза й алюмінію, також зараз є велика кількість різноманітних органічних коагулянтів. Складність даного вузла полягає у налаштуванні технологічного режиму очисних споруд підприємства, оскільки дози реагентів, їх типи й умови застосування можуть кардинально відрізнятись навіть між підприємствами, що працюють за однією технологією. Зв'язано це з великою купою факторів починаючи від культури виробництва і закінчуючи якістю технічної води, що використовується на підприємстві. В даній роботі розглянуті закономірності протікання процесу коагуляції стічних вод забійних цехів двох підприємств, що виготовляють однакову продукцію. При цьому на одному з підприємств встановлене більш сучасне обладнання і там удільне водоспоживання нижче, а концентрація забруднень с соку вища. Так на підприємстві з більш сучасним оснащенням вміст зважених речовин на вході 2500 мг/л, а у більш старого підприємства – 800 мг/л. У статті вивчені закономірності перебігу коагуляції з застосуванням трьох типів коагулянтів: хлорне залізо, сірчанокисле залізо, поліоксихлорид алюмінію. Дослідження проводились 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 випробувань, були досліджені залежності ефективності очищення від дози коагулянту. В результаті проведених досліджень визначені найбільш сприятливі умови для проведення коагуляції і раціональні дози коагулянтів для обох типів стоку. Отримані результати дозволяють оперативно корегувати технологічний режим очисних споруд зі зміною якості поступаючих стічних вод.

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

К. МАХЛАЙ, М. ZEITLIN, V. RAIKO

RULES OF POULTRY ABATTOIR WASTEWATER WITH DIFFERENT COMPOSITION BY COAGULATION

Poultry slaughter house wastewater is highly polluted and must be pre-treated at local wastewater treatment plant before their discharge into sewer. This wastewater contains a large amount of various contaminants such as fluff, feather, blood, canyga, sand, grease, detergents, etc. All these contaminants are found in wastewaters in high concentrations and the discharge of insufficiently treated or untreated wastewater leads to decrease of efficiency, and sometimes to complete failure of wastewater treatment plants. There is technological scheme with buffer tank with mechanical or pneumatic mixing, pump station, coarse screens and flotation unit with preliminary reagent treatment most widely used. With a properly tuned

technological mode, this scheme shows a fairly high and stable cleaning efficiency. The most problematic and difficult unit of this technological scheme is reagent treatment. In general, reagent treatment is represented by coagulation with pH adjustment and subsequent added of flocculants. There are iron and aluminum salts, numerous of new organic coagulants widely used as coagulants. The complexity of chemical treatment consist of debugging of technological regime of the local treatment plants, because doses of reagents, their types and conditions of use can be radically different even between factories which using the same technology. This is due to many factors ranging from the culture of production and ending with the quality of the process water which factory use. There are rules of coagulation process of poultry abattoir wastewater from two factories which use similar technology shown on this paper. At the same time, more modern equipment was installed at one of the factories, and that's why the water consumption is lower and the concentration of pollutants in wastewater is higher. So at the factory with more modern equipment the suspended solids concentration at the inlet is 2500 mg/l, and at the older factory - 800 mg/l. 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 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 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 for every type of wastewater.

The obtained results make it possible to promptly correct the technological regime of the local treatment plant with quality changes of inlet flow.

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

Введение. На большинстве мясообрабатывающих комбинатах часто встречается проблема недостаточно эффективной локальной очисткой сточных вод, что влечет наложение штрафов, вплоть до полного закрытия предприятия. Для очистных же сооружений канализации, куда сбрасываются эти недоочищенные стоки это влечет за собой ухудшение работы очистных сооружений биологической очистки, выходом из строя оборудования, изменения технологического режима, и как следствие сбросом не загрязненных сточных вод в водоемы.

Часто, проблема заключается в не отлаженном технологическом режиме работы локальных очистных сооружений, которые в большинстве случаев представлены физико-химической очисткой. Одним из основных аспектов наладки технологического режима является корректно подобранные реагенты и условия их применения.

Литературный обзор. Птицефабрики относятся к предприятиям с высоким потреблением воды – 20÷35 л/птицу, что при производительности предприятия в 7÷10 тысяч голов в сутки составляет 1500÷3500 м³/сут сточных вод [1]. Стоки цеха убой и потрошения птицефабрики представляют собой сложную, насыщенную систему содержащую большое количество высококонцентрированных загрязнений, как органического так и минерального характера [2]. В основном загрязнения представлены: пером, пухом, кровью, частями шкуры, песком, каньгой, моющими средствами и т.п [4]. Стоки образуются практически на всех этапах производства и, за частую подаются на очистку в виде смеси стоков. Для локальной очистки на предприятиях пищевой промышленности наиболее широкое распространения получила реагентная напорная флотация [5]. Для интенсификации флотационной очистки часто применяется предварительная реагентная обработка коагулянтами в сочетании с флокулянтами, данная комбинация реагентов хорошо зарекомендовала себя в промышленности [3]. Такая очистка достаточно эффективна при хорошо отлаженном технологическом режиме.

Отладка же технологического режима включает в себя множество этапов, при этом одним из фундаментальных является подбор коагулянта, его дозы и pH среды для проведения коагуляции [6].

Исследования проводимые в данной области

свидетельствуют о том, что выбор 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]. Так в работе [8] для сточных вод скотобойни был определен рабочий диапазон pH ≈ 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 определены следующие рабочие точки: 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 реагенты, 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, а также усложняет последующую эксплуатацию очистных сооружений.

Цели и задачи исследования. Цель проводимых исследований заключатся в поиске наиболее оптимальных условия для коагуляции сточных вод убойного цеха птицефабрики с различным составом. 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. Так же установлены зависимости оптимального pH и дозы коагулянта от состава сточных вод. 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 двух идентичных предприятий по переработке мяса индейки. Сточные воды поступают от убой и потрошения птицы, мойки и дезинфекции оборудования и помещений.

В исследуемых стоках в большом количестве содержатся: 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 АКВА-АУРАТ-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 воду набирали 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.	Сток №1	Сток №2
Взвешенные вещества	мг/л	800	2500
ХПК	мг O_2 /л	3950	6000
БПК ₅	мг O_2 /л	2200	2500
Жиры	мг/л	600	950
pH	-	6÷8	6,5÷8,5
Максимальная температура воды	°C	35	35
Минимальная температура воды	°C	24	24

Для определения рационального pH, отобранная из усреднителя сточную воду набирали 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.

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 pH среды на коагуляцию сточных вод

Серноокисное железо

Изменение эффективности очистки сточных вод от взвешенных веществ в зависимости от pH среды с применением серноокисного железа приведено на рис. 1. На приведенном графике видно, как пробы с содержанием ВВ – 800 мг/л с увеличением pH от 1,9 до 4 происходит стремительное возрастание эффективности с 32 до 85 %. При увеличении pH до 4,5 – 5,5 кривая эффективности достигает своего максимума – эффективности 85–89 %. Последующее подщелачивание среды приводит к постепенному ухудшению качества очистки: так при pH = 7,2 эффективность очистки составила 81 %, при pH = 8,5 – 73 %, а при pH = 10,9 – снизилась до 57 %. Для образца с более высоким содержанием взвешенных веществ наблюдается аналогичная картина: при изменении pH с 3 до 4,5 эффективность возрастает с 75 до 93 %, затем сохраняется в тех же пределах до значения pH 6. А затем происходит постепенно снижение эффективности с повышением pH.

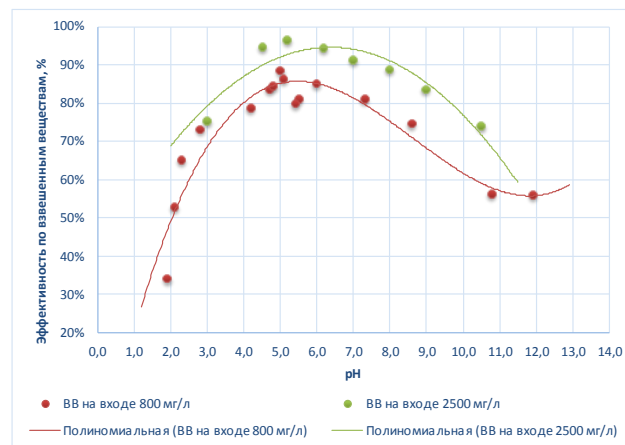


Рисунок 1 – Эффективность удаления взвешенных веществ с применением коагулянта серноокисное железо (110 мг/л) при разных pH среды

Полиоксихлорид алюминия

Изменение эффективности очистки сточных вод от взвешенных веществ в зависимости от pH среды с применением полиоксихлорида алюминия приведено на рис. 2. Как показано на рисунке, увеличение pH с 2 до 4 практически не изменяет эффективность очистки – 55 % для обоих образцов. При этом повышение pH среды с 4 до 5 приводит к стремительному

возрастанию эффективности с 50÷60 до 80÷90 %. Последующее увеличение рН постепенно улучшает качество очистки и достигается максимального значение 91 % при рН = 6 для сточных вод с содержанием взвешенных 800 мг/л, и 97 % при рН = 6, для более насыщенного стока. Дальнейшее подщелачивание среды до 8 постепенно снижает эффективность очистки до 86÷90 %. Последующее увеличение рН приводит к резкому снижению эффективности – так при рН = 9 эффективность составила 80 %, при 10 – 70 %, а при рН = 12 – 40 %.

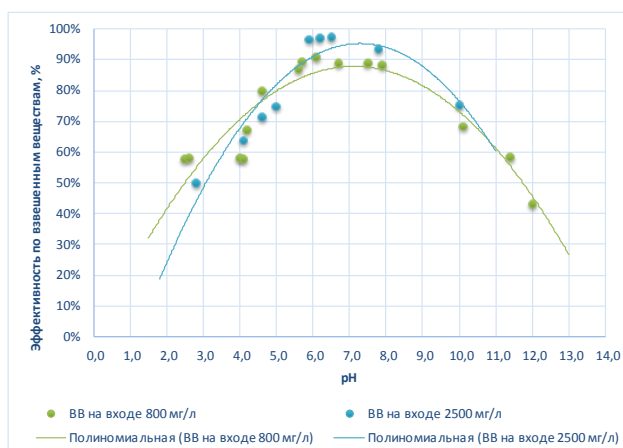


Рисунок 2 – Эффективность удаления взвешенных веществ с применением коагулянта полиоксихлорид алюминия (115 мг/л) при разных рН среды

Хлорное железо

Изменение эффективности очистки сточных вод от взвешенных веществ в зависимости от рН среды с применением хлорного железа приведено на рис. 3.

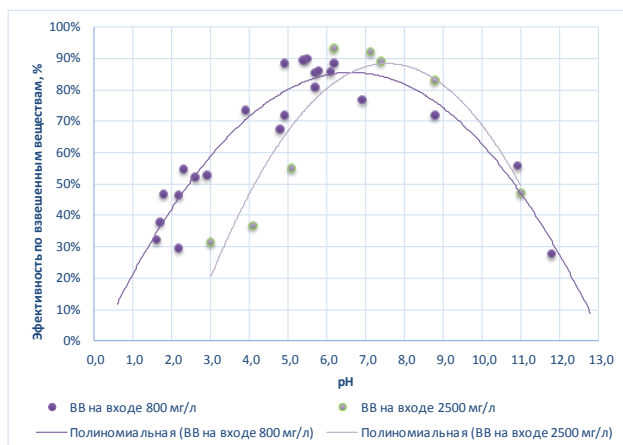


Рисунок 3 – Эффективность удаления взвешенных веществ с применением коагулянта хлорное железо (120 мг/л) при разном рН среды

Для сточных вод с меньшим содержанием взвешенных веществ повышение рН среды с 1,5 до 4 приводит к стремительному повышению эффективности извлечения взвесей. При рН 1,5 эффективность очистки, приблизительно равна 30-35 %, а при рН = 2 уже 45÷50 %. Последующее увеличение рН 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 рН = 11 она составляет 50 %.

Для сточных вод с содержанием взвешенных веществ 2400 мг/л кривая имеет аналогичный характер, однако несколько смещена по оси x в сторону щелочной среды.

На основании изложенного выше материала можно сделать заключение, что для коагулянта сернокислое железо наиболее оптимальным рН для данного типа стоков является диапазон рН от 4 до 6. Для коагулянта ПОХА оптимальный диапазон рН = 5,5÷7, для хлорного железа рН = 5÷7. 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 вод от взвешенных веществ в зависимости от дозы сульфата железа приведены на рис. 4.

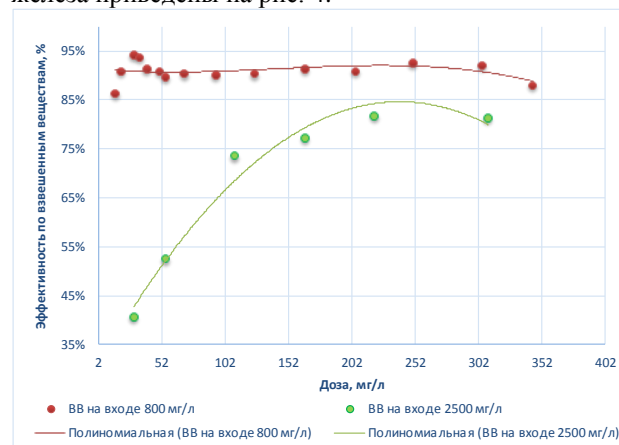


Рисунок 4 – Эффективность удаления взвешенных веществ с применением коагулянта сернокислое железо с различными дозами реагента при рН (5÷6)

Для сточных вод содержащих 800 мг/л взвешенных веществ на входе 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 93÷95 % 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. Аналогичная тенденция была отмечена и для сточных вод с более высокой концентрацией взвеси на входе. Однако со смещенным порогом коагуляции. Если для более разбавленных сточных вод он находится в пределах 30 мг/л, то для более насыщенного стока он смещен и находится в пределах 110 мг/л.

Результаты исследования влияния дозы хлорного железа на эффективность очистки по взвешенным веществам приведены на рис. 5.

Для образца с содержанием взвешенных веществ 800 мг/л, 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. Для более концентрированного стока характер получаемых данных похож, аналогично серноокислому железу, однако отклонение порога коагуляции не столь велико. Порого коагуляции находится в пределах 90 мг/л.

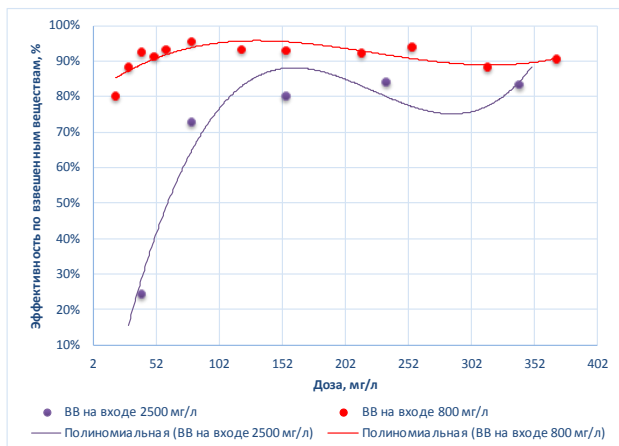


Рисунок 5 – Эффективность удаления взвешенных веществ с применением коагулянта хлорное железо с различными дозами реагента при pH (5÷6)

Изменение эффективности очистки сточных вод от взвешенных веществ с применением ПОХА приведены на рис. 6.

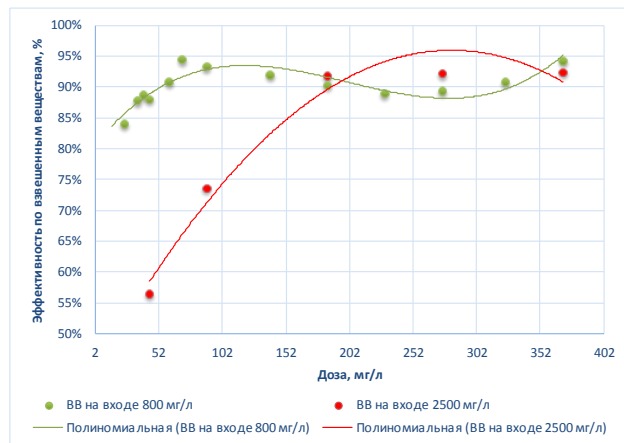


Рисунок 6 – Эффективность удаления взвешенных веществ с применением коагулянта полиоксихлорид алюминия с различными дозами реагента при pH (6÷8)

Для образца с более низким содержанием взвешенных веществ было установлено, что при дозе коагулянта 25 мг/л эффективность очистки составляет 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 %.

В случае исследования образца с содержанием взвешенных веществ 2500 мг/л, при низкой дозе коагулянта – 45 мг/л эффективность извлечения взвешенных веществ составила, всего лишь, 25 %. С последующим увеличением дозы коагулянта до 90 мг/л происходит стремительный рост кривой эффективности. При дозе ПОХА 90 мг/л эффективность составила уже 73 %, а при дозе 185 мг/л достигла 92 %. Последующее увеличение дозы коагулянта до 370 мг/л не привело к увеличению эффективности.

Анализ опытных данных влияния pH среды и дозы реагентов на процесс коагуляции сточных вод с различного состава. Рациональные pH стоков полученные при проведении исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Оптимальные значения pH стоков

Коагулянт	ВВ на входе 800 мг/л	ВВ на входе 2500 мг/л
Серноокислое железо	4÷6	4÷6
Хлорное железо	5÷6	6÷7
Полиоксихлорид алюминия	6÷8	6÷8

Рациональные дозы коагулянтов полученные при проведении исследований приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Оптимальные дозы коагулянтов (мг/л)

Коагулянт	ВВ на входе 800 мг/л	ВВ на входе 2500 мг/л
Серноокислое железо	30	110
Хлорное железо	40	80
Полиоксихлорид алюминия	60	140

Как видно из приведенной выше таблицы 2, наиболее высокая эффективность очистки по взвешенным веществам достигается в слабнокислых условиях среды с pH в диапазоне 5÷7. Так же следует отметить, что у всех исследованных коагулянтов рабочий диапазон pH очень близок. При этом порог коагуляции у серноокислого железа ниже для сточных вод с меньшим исходным содержанием взвешенных веществ, в то время как для хлорного железа всё наоборот. Связанно это, скорее всего, с спецификой применяемых на производстве реагентов и подлежит расширенному исследованию.

Интересным является то факт, что с применением хлорного железа в случае применения дозы ниже порога коагуляции происходит резкое снижение эффективности очистки. Так при уменьшении дозы коагулянта в 2 раза эффективность снижается почти 3 раза с 73 % до 24 %. При аналогичных условиях эффективность очистки с применением сульфата железа снижается в 1,4 раза: с 74 % до 53 %. Полученные результаты влияния pH на эффективность очистки показывают, что сульфат железа обеспечивает максимальную эффективность диапазоне pH 4÷6 (при отклонении не происходит значительного снижения эффективности), для хлорного железа этот диапазон лежит в пределах 5÷7, и к тому же не

одинаков для малой и большой концентрации взвешенных веществ. При содержании 800 мг/л взвешенных в исходном стоке он составляет 5÷6, а при 2500 мг/л несколько смещается в щелочную среду и составляет 6÷7. Тогда как кривые полученные для сульфата железа, практически, совпадают как для образца с содержанием взвешенных 800 мг/л, так и 2500 мг/л.

Кривая влияния рН среды на эффективность очистки с применением коагулянта полиоксихлорид алюминия, аналогично сульфату железа, сохраняет свое положение и характер с повышением содержания взвешенных веществ в исходной пробе.

Совокупность выше изложенных факторов приводит к тому, что, не смотря на достаточно высокую эффективность, хлорное железо не является наилучшим решением, в связи более узким диапазоном применимости в сравнении с сульфатом железа и полиоксихлоридом алюминия. Так же при применении хлорного железа наблюдается смещение рабочего диапазона рН с изменением содержания взвешенных веществ в исходной воде, Сравнивая сульфат железа и полиоксихлорид алюминия следует отметить, что необходимая доза полиоксихлорида алюминия значительно выше чем у сульфата железа, что приведет к возрастанию эксплуатационных затрат предприятия на очистку стоков.

Данные обстоятельства делают сульфат железа более надежным и экономически выгодным реагентом для применения на предприятиях с часто изменяющимся стоком.

Полученные результаты могут быть применены при проектировании новых локальных очистных сооружений предприятий пищевой промышленности с аналогичной технологической цепочкой. Так же, материалы, изложенные в данной работе, могут быть использованы для моделирования и прогнозирования процесса очистки сточных вод предприятий. Важным направлением продолжения исследований является выявление факторов, значимо влияющих на технологический режим физико-химической очистки сбросных жидкостей, и количественная оценка этого влияния.

Выводы. Определены рациональные диапазоны рН среды для протекания процесса коагуляции: 4÷7 для сульфата железа и хлорида железа, при этом для хлорида железа наблюдается смещение рН при в щелочную среду при увеличении концентрации взвешенных веществ; 6÷8 – полиоксихлорида алюминия. Установлено что с увеличением содержания взвешенных веществ в исходном стоке с 800 мг/л до 2500 мг/л (в 3,1 раза) увеличение требуемой дозы реагента составило: для сульфата железа с 30 мг/л до 110 мг/л (в 3,6 раза), для хлорного железа с 40 мг/л до 80 мг/л (в 2 раза), для полиоксихлорида алюминия с 60 мг/л до 140 мг/л (в 2,3 раза).

Список литературы

1. Rajakumar R. et al. Treatment of poultry slaughterhouse wastewater in upflow anaerobic filter under low upflow velocity //International Journal of Environmental Science & Technology. – 2011. – Т. 8. –

- №. 1. – С. 149-158. – DOI: 10.1007/BF03326204.
2. Bayramoglu M. et al. Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater //Separation and Purification Technology. – 2006. – Т. 51. – №. 3. – С. 404-408. - DOI: 10.1016/j.seppur.2006.03.003.
3. De Nardi I. R., Fuzi T. P., Del Nery V. Performance evaluation and operating strategies of dissolved-air flotation system treating poultry slaughterhouse wastewater //Resources, Conservation and Recycling. – 2008. – Т. 52. – №. 3. – С. 533-544. – DOI: 10.1016/j.resconrec.2007.06.005.
4. Bayar S. et al. The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method //Desalination. – 2011. – Т. 280. – №. 1-3. – С. 103-107. - DOI:10.1016/j.desal.2011.06.061.
5. Del Nery V. et al. Poultry slaughterhouse wastewater treatment plant for high quality effluent //Water Science and Technology. – 2016. – Т. 73. – №. 2. – С. 309-316. – DOI: 10.2166/wst.2015.494.
6. Santo C. E. et al. Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant //Chemical Engineering Journal. – 2012. – Т. 183. – С. 117-123. – DOI: 10.1016/j.cej.2011.12.041.
7. dos Santos Pereira M. et al. Treatment of synthetic milk industry wastewater using batch dissolved air flotation //Journal of Cleaner Production. – 2018. – Т. 189. – С. 729-737. – DOI: 10.1080/10934529.2012.695946.
8. Boughou N. et al. Effect of pH and time on the treatment by coagulation from slaughterhouse of the city of Rabat //MATEC Web of Conferences. – EDP Sciences, 2018. – Т. 149. – С. 02091. – DOI: 10.1051/mateconf/201814902091.
9. Loloie M. et al. Study of the coagulation process in wastewater treatment of dairy industries //International Journal of Environmental Health Engineering. – 2014. – Т. 3. – №. 1. – С. 12. – DOI: 10.4103/2277-9183.132684.
10. Makhlay. K. A study of wastewater treatment conditions for the poultry meat processing enterprise // Eastern-European journal of enterprise technologies - PC "TECHNOLOGY CENTER" – 2018 – 3/10 (93) – с. 15-20. - DOI: 10.15587/1729-4061.2018.131122.
11. Спиридонова Л. Г. Отработка режимов очистки сточных вод птицефабрики по переработке мяса индеек //Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. – 2013. – №. 54. – С. 70-74.
12. Mahtab A. et al. Coagulation/adsorption combined treatment of slaughterhouse wastewater //Desalination and Water Treatment. – 2009. – Т. 12. – №. 1-3. – С. 270-275. – DOI: 10.5004/dwt.2009.952.

References (transliterated)

1. Rajakumar R. et al. Treatment of poultry slaughterhouse waste water in upflow anaerobic filter under low upflow velocity //International Journal of Environmental Science & Technology. – 2011. – Т. 8. – №. 1. – С. 149-158. – DOI: 10.1007/BF03326204.
2. Bayramoglu M. et al. Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater //Separation and Purification Technology. – 2006. – Т. 51. – №. 3. – С. 404-408. - DOI: 10.1016/j.seppur.2006.03.003.
3. De Nardi I. R., Fuzi T. P., Del Nery V. Performance evaluation and operating strategies of dissolved-air flotation system treating poultry slaughterhouse wastewater //Resources, Conservation and Recycling. – 2008. – Т. 52. – №. 3. – С. 533-544. – DOI: 10.1016/j.resconrec.2007.06.005.
4. Bayar S. et al. The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method //Desalination. – 2011. – Т. 280. – №. 1-3. – С. 103-107. - DOI:10.1016/j.desal.2011.06.061.
5. Del Nery V. et al. Poultry slaughterhouse wastewater treatment plant for high quality effluent //Water Science and Technology. – 2016. – Т. 73. – №. 2. – С. 309-316. – DOI: 10.2166/wst.2015.494.
6. Santo C. E. et al. Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant //Chemical Engineering Journal. – 2012. – Т. 183. – С. 117-123. – DOI: 10.1016/j.cej.2011.12.041.
7. dos Santos Pereira M. et al. Treatment of synthetic milk industry wastewater using batch dissolved air flotation //Journal of Cleaner Production. – 2018. – Т. 189. – С. 729-737. – DOI: 10.1080/10934529.2012.695946.
8. Boughou N. et al. Effect of pH and time on the treatment by coagulation from slaughterhouse of the city of Rabat //MATEC

- Web of Conferences. – EDP Sciences, 2018. – Т. 149. – С. 02091. – DOI: 10.1051/mateconf/201814902091.
9. Loloei M. et al. Study of the coagulation process in wastewater treatment of dairy industries //International Journal of Environmental Health Engineering. – 2014. – Т. 3. – №. 1. – С. 12. - DOI: 10.4103/2277-9183.132684.
10. Makhlay. K. A study of wastewater treatment conditions for the poultry meat processing enterprise // Eastern-European journal of enterprise technologies - PC "TECHNOLOGY CENTER" – 2018 – 3/10 (93) – с. 15-20. - DOI: 10.15587/1729-4061.2018.131122.
11. Spiridonova L.G. Otrabotka rezimov ochistki stochnih vod ptichefabriki po pererabotki miasa indek [Development of wastewater treatment regimes for turkey meat processing plants]. Vestnik SGASU. Gradostroitelstvo i architectura [Messenger SGASU. Urban planning and architecture], 2013, №. S4, 70-74.
12. Mahtab A. et al. Coagulation/adsorption combined treatment of slaughterhouse wastewater //Desalination and Water Treatment. – 2009. – Т. 12. – №. 1-3. – С. 270-275. – DOI: 10.5004/dwt.2009.952.

Надійшла (received) 02.09.2019

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Махлай Костянтин Олександрович (Махлай Константин Александрович, 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 Мусій Абрамович (Цейтлин Моисей 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 Федоровна, 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.

М. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, І. Ю. ЄРМОЛЕНКО, Г. В. КАРАКУРКЧИ, Г. Ш. ЯР-МУХАМЕДОВА

КЕРУВАННЯ СКЛАДОМ І ВЛАСТИВОСТЯМИ БІНАРНИХ І ТЕРНАРНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ВОЛЬФРАМВМІСНИХ ПОКРИВІВ

Встановлено вплив режимів електролізу на склад і морфологію поверхні бінарних Co(Fe)-W і тернарних Fe-Co-W сплавів. Доведено, що нанесені в імпульсному режимі покриття бінарними сплавами відрізняються більш рівномірним розподілом компонентів по поверхні, меншим вмістом кисню і глобулярною морфологією. Це пояснюється особливостями електрокристалізації сплавів в умовах нестационарного електролізу: під час імпульсу відбувається відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} , а оксидів вольфраму – до оксидів вольфраму у проміжному ступені окиснення. В період паузи реалізуються процеси адсорбції реагентів, відновлення Fe^{2+} до металічного стану, хімічного відновлення проміжних оксидів вольфраму ад-атомами водороду та хімічна реакція вивільнення лігандів. Застосування імпульсного струму дозволяє осаджувати тернарні Fe-Co-W з більш рівномірною поверхнею і розширити діапазон вмісту тугоплавкого компоненту в сплаві, а вихід за струмом процесу підвищується практично вдвічі до 70–75 % порівняно із гальваностатичним. Показано, що за фазовим складом бінарні покриття є твердими розчинами вольфраму в α -Fe або α -Co, тоді як тернарний Fe-Co-W є аморфно-кристалічним і містить фази інтерметалідів Co_7W_6 і Fe_7W_6 , а також α -Fe та цементиту Fe_3C . Доведено можливість керування складом і морфологією поверхні вольфрамвмісних покриттів із залізом та/або кобальтом застосуванням різних режимів та параметрів електролізу – постійного та імпульсного струму з варіюванням густини струму, тривалості імпульсу/паузи. Імпульсний електроліз сприяє підвищенню вмісту тугоплавкого компоненту та ефективності електролізу. Електролітичні сплави переважають за мікротвердістю основу зі сталі у 3–4 рази, причому підвищення вмісту вольфраму забезпечує підвищення механічних характеристик, за рахунок утворення інтерметалідів та аморфної структури покриттів. За показниками покриття сплавами Co(Fe)-W і Fe-Co-W можуть ефективно використовуватись для зміцнення поверхонь зі сталі та чавуну, а також у ремонтних технологіях для відновлення спрацьованих деталей з наданням поверхні підвищених фізико-механічних властивостей.

Ключові слова: електролітичні сплави, імпульсний електроліз, вольфрамвмісні покриття, морфологія поверхні, мікротвердість.

Н. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, І. Ю. ЄРМОЛЕНКО, А. В. КАРАКУРКЧИ, Г. Ш. ЯР-МУХАМЕДОВА

УПРАВЛЕНИЕ СОСТАВОМ И СВОЙСТВАМИ БИНАРНЫХ И ТЕРНАРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

Установлено влияние режимов электролиза на состав и морфологию поверхности бинарных Co (Fe)-W и тернарных Fe-Co-W сплавов. Доказано, что нанесенные в импульсном режиме покрытия бинарными сплавами отличаются более равномерным распределением компонентов по поверхности, меньшим содержанием кислорода и глобулярной морфологией. Это объясняется особенностями электрокристаллизации сплавов в условиях нестационарного электролиза: во время импульса происходит восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} , оксидов вольфрама до оксидов вольфрама в промежуточной степени окисления. В период паузы реализуются процессы адсорбции реагентов, восстановление Fe^{2+} до металлического состояния, химического восстановления промежуточных оксидов вольфрама ад-атомами водорода и химическая реакция высвобождения лигандов. Применение импульсного тока позволяет осажждать тернарные покрытия Fe-Co-W с более равномерной поверхностью и расширить диапазон содержания тугоплавкого компонента в сплаве, а выход по току процесса повышается почти в два раза до 70–75 % по сравнению с гальваностатическим. Показано, что по фазовому составу бинарные покрытия являются твердыми растворами вольфрама в α -Fe или α -Co, тогда как тернарный Fe-Co-W является аморфно-кристаллическим и содержит фазы интерметаллидов Co_7W_6 и Fe_7W_6 , а также α -Fe и цементита Fe_3C . Доказана возможность управления составом и морфологией поверхности вольфрамсодержащих покрытий с железом и / или кобальтом применением различных режимов и параметров электролиза – постоянного и импульсного тока с варьированием плотности тока, длительности импульса/паузы. Импульсный электролиз способствует повышению содержания тугоплавкого компонента и эффективности электролиза. Электролитические сплавы превосходят по микротвердости основу из стали в 3–4 раза, а повышение содержания вольфрама обеспечивает повышение механических характеристик за счет образования интерметаллидов и аморфной структуры покрытий. По показателям покрытия сплавами Co(Fe)-W и Fe-Co-W могут эффективно использоваться для упрочнения поверхностей из стали и чугуна, а также в ремонтных технологиях для восстановления изношенных деталей с приданием поверхности повышенных физико-механических свойств.

Ключевые слова: электролитические сплавы, импульсный электролиз, вольфрамсодержащие покрытия, морфология поверхности, микротвердость.

N. D. SAKHNENKO, M. V. VED', I. Y. YERMOLENKO, A. V. KARAKURKCHI, G. SH. YAR-MUKHAMEDOVA

CONTROL OF COMPOSITION AND PROPERTIES OF BINARY AND TERNARY ELECTROLYTIC TUNGSTEN CONTAINING COATINGS

The influence of electrolysis regimes on the composition and morphology of the surface of binary Co (Fe)-W and ternary Fe-Co-W alloys has been established. It has been proven that coatings with binary alloys deposited in a pulse mode are distinguished by a more uniform distribution of components over the surface, a lower oxygen content and globular morphology. This is explained by the peculiarities of electrocrystallization of alloys under non-stationary electrolysis conditions: during a pulse, Fe^{3+} is reduced to Fe^{2+} , tungstates to oxides of tungsten in an intermediate oxidation state. During the pause, the processes of adsorption of reagents, the reduction of Fe^{2+} to the metallic state, the chemical reduction of intermediate tungsten oxides by hydrogen atoms and the chemical reaction of ligand release are realized. The use of pulsed current allows precipitating Fe-Co-W ternary coatings with a more uniform surface and extends the range of the content of the refractory component in the alloy, and the process current efficiency rises almost twice to 70–75 % compared to galvanostatic. By the phase composition, binary coatings are shown to be solid solutions of tungsten in α -Fe or α -Co, while the ternary Fe-Co-W is amorphous-crystalline and contains the phases of Co_7W_6 and Fe_7W_6 intermetallic compounds, as well as α -Fe and Fe_3C cementite. The possibility of controlling the composition and morphology of the surface of tungsten-containing coatings with iron and / or cobalt using various modes and parameters of electrolysis – direct and pulsed current with varying current density, pulse / pause duration has been proved. Pulsed electrolysis contributes to the increase in the content of the refractory component and

© М.Д. Сахненко, М.В. Вєдь, І.Ю. Єрмоленко, Г.В. Каракуркчі, Г.Ш. Яр-Мухамедова, 2019

the efficiency of electrolysis. Electrolytic alloys surpass the base of steel in microhardness by a factor of 3–4, and an increase in the content of tungsten provides an increase in mechanical characteristics due to the formation of intermetallic compounds and an amorphous structure of coatings. In terms of coating performance, Co(Fe)-W and Fe-Co-W alloys can be effectively used to strengthen surfaces made of steel and cast iron, as well as in repair technologies for restoring worn parts with giving the surface enhanced physical and mechanical properties.

Keywords: electrolytic alloys, pulse electrolysis, tungsten-containing coatings, surface morphology, microhardness.

Вступ. Електрохімічне осадження сплавів є важливим і перспективним напрямом гальванотехніки за декількома ознаками. По-перше, перелік металів, які можна виділити з водних розчинів, досить обмежений, тому електролітичні сплави набувають все більшого значення. По-друге, завдяки поєднанню цінних якостей індивідуальних металів покриття сплавами надають поверхні виробів різноманітні фізико-хімічні та фізико-механічні властивості, рівень яких можна доволі просто варіювати. По-третє, в поточний час у світовій практичній гальванотехніці спостерігається майже безальтернативний перехід до багатокомпонентних і синергетичних сплавів, яким притаманне нададигне посилення функціональних властивостей по відношенню до сплавотвірних компонентів. Серед практично важливих сплавів чільне місце посідають електролітичні композиції, утворені металами тріади заліза (залізо, кобальт і нікель) [1, 2], а також їх сплави з тугоплавкими металами, в першу чергу вольфрамом і молібденом [3–7]. Одна з причин такої уваги полягає в тому, що індивідуальні покриття тугоплавкими металами з водних розчинів отримати неможливо, тоді як з металами родини заліза вони можуть співосаджуватися у різноманітні сплави [8–11].

Однак при нанесенні окреслених сплавів на сталеві підкладки, а особливо при цілеспрямованому формуванні покриттів із заданими властивостями необхідно визначити важелі впливу і керування кількісним і фазовим складом, морфологією і рельєфом поверхні гальванічних осадів, що є найважливішими чинниками функціональності [12–14]. Безсумнівно, що склад електролітів, їх кислотність [15], а особливо співвідношення концентрацій компонентів [16, 17], є серед низки таких факторів. Склад електродноактивних частинок, які розряджаються на катоді, суттєво залежить від кислотності електроліту, яка впливає не тільки на ступінь протонування лігандів та їх склад [18], а й на імовірність полімеризації монооксометалатів [19, 20]. Окремого врахування потребує оцінка можливості утворення в розчині гетероядерних комплексних сполук варійованого складу, в яких оксополуки, зокрема і вольфраму, відіграють роль не тільки комплексотвірників завдяки високій акцепторній ємності металу в ступеню окиснення +6, а й лігандів, що обумовлено донорними властивостями кисню(-2).

Наприклад в роботі [21] показано, що підвищення концентрації лігандів у розчині при фіксованому вмісті катіонів Fe^{3+} і/або Co^{2+} очікувано приводить до зростання рН електроліту. Відповідне депротонування лігандів, яке відбувається при залуженні розчину, сприяє утворенню моно-оксометалатів і більш міцних комплексів, що в свою чергу підвищує імовірність утворення електродноактивних частинок, з яких метали і співосаджуються у сплав.

Також встановлено, що на склад і морфологію, а, отже, на властивості покриттів, впливають не тільки концентрації сплавотвірних компонентів та їх співвідношення, а й вміст лігандів в електроліті, а саме їх нестача або надлишок відносно сумарної концентрації комплексотвірників. Показано, що зі збільшенням концентрації ліганду покриття закономірно збагачуються тугоплавким компонентом.

Таким чином, раціональний вибір концентрацій компонентів електроліту, їх співвідношення і робочих інтервалів рН ґрунтується на врахуванні всієї сукупності іонних реакцій у водних розчинах. Концентраційні межі слід також визначати за результатами дослідження кінетичних закономірностей катодних реакцій, оскільки відновлення компонентів сплаву, як показано в роботі [22], відбувається конкурентно. Зокрема за концентраційним критерієм X_c і уявним порядком реакції по конкретному виду іонів p_i уточнюють раціональне співвідношення концентрацій оксометалатів і катіонів основного металу в електроліті. Дійсно, якщо вірогідність включення оксометалатів до гетероядерного комплексу використовувати як параметр оптимізації, то, наприклад, домінанта концентрації молібдатів над вольфраматами прогнозовано приведе до перемоги перших у конкуренції за місце у частинках $[\text{FeHCitWO}_4]^-$. Підтвердженням тому, зокрема, служать від'ємні p_i по вольфрамат-іонам [22, 23]. У протилежному випадку підвищення концентрації вольфраматів сприяє утворенню комплексів за їх участю, що є передумовою зростання вмісту вольфраму у відповідних електролітичних сплавах. Втім, це підвищення має бути обмеженим з огляду на імовірність ди- або полімеризації оксометалатів. Наприклад, раціональне співвідношення концентрацій компонентів в електроліті для осадження сплаву Fe-W встановлено як $c(\text{Fe}^{3+}):c(\text{Cit}^{3-}):c(\text{WO}_4^{2-})=1:1,5:0,3$. Порушення цього співвідношення в бік підвищення вмісту вольфрамат-іонів призводить до утворення $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ і відповідних комплексів $[\text{FeW}_2\text{O}_7\text{HCit}]^-$, що спричиняє гальмування катодного відновлення вольфраму [22–24].

Енергетичними факторами впливу на імовірність співосадження металів різної валентності є, безсумнівно, режим електролізу (стаціонарний, імпульсний, програмований) і густина струму поляризації [13, 25–28]. Головним інструментом будь-якої поляризації безсумнівно є густина струму, оскільки змінення її у визначеному діапазоні дозволяє збагачувати покриття тим або іншим компонентом. Використання робочих густин струму вищих за граничний по відношенню до сплавотвірних металів веде до інтенсифікації суміщеної реакції виділення водню, знижує вихід за струмом цільової реакції та якість покриттів. Отже, густина катодного струму, разом з кількісним складом електроліту, є ключовим важелем керування

маршрутом електрохімічного процесу і, відтак, складом і морфологією покриву, що формується. Проведені дослідження [29] довели, наприклад, що застосування імпульсного електролізу сприяє підвищенню ефективності процесу одержання тернарного сплаву Co-Mo-W варійованого складу і зростанню виходу за струмом до 70–75 %. Означені ефекти досягаються за рахунок декількох взаємопов'язаних чинників: по-перше, підвищення густини струму в імпульсі відносно гальваностатичного режиму створює умови для досягнення більш негативних потенціалів відновлення вольфраму. По-друге, переривання поляризації під час паузи сприяє більш повному перебігу хімічних реакцій у при електродному шарі, стадій дифузії, адсорбції/десорбції електродноактивних частинок і продуктів електрохімічних реакцій, які є складовими загального катодного процесу. Крім того, під час паузи можливий перебіг не тільки хімічного відновлення проміжних оксидів тугоплавкого металу адсорбованими атомами водню, а й релаксація осадів і поверхнева дифузія зародків, дислокацій тощо, що забезпечує одержання якісних катодних осадів. Ці результати збігаються з даними інших авторів [30–36], що доводить їх достовірність і справедливість.

Мета даної роботи полягає в узагальненні інформації щодо впливу режимів електролізу на склад і морфологію поверхні та механічні властивості електролітичних бінарних сплавів Co(Fe)-W і тернарного Fe-Co-W.

Методика експерименту. Покриви сплавами наносили на підкладки зі сталі Ст.3. Підготовчі операції по обробці поверхні зразків проводили за загально прийнятою методикою [3]. Покриви Co(Fe)-W і Fe-Co-W наносили з електроліту складу, моль/дм³: феруму (III) сульфат 0,1–0,15 або/та кобальту сульфат 0,15–0,2, натрію вольфрамат 0,04–0,06, натрію цитрат 0,3–0,4, натрію сульфат 0,1 і боратна кислота 0,1; рН підтримували на рівні 3–4 додаванням сульфатної кислоти або натрію гідроксиду.

Електроліз у гальваностатичному режимі проводили у скляній комірці за двохелектродною схемою з використанням радіально розташованих нерозчинних анодів з нержавіючої сталі марки X18H10T або складених розчинних анодів при варіюванні густини струму 2–5 А/дм² від стабілізованого джерела постійного струму Б5-47. Співвідношення площі катода і анода забезпечували у межах 1 : (5–7), об'ємну густину струму підтримували на рівні 2 А/дм³. Імпульсний електроліз проводили від потенціостату IC-Pro при густинах струму 3–8 А/дм² та тривалості імпульс/пауза (10–20)/(20–50) мс.

Хімічний склад одержаних покривів визначали рентгенофлуоресцентним методом з використанням портативного спектрометра «СПРУТ», що мав відносно стандартне відхилення 10⁻³–10⁻². Аналіз проводили мінімум у 3 точках з наступним усередненням отриманих значень. Похибка визначення вмісту компонентів становила ± 1 мас %. Для верифікації результатів проводили енергодисперсійну рентгено-

ську спектроскопію із застосуванням електронно-зондового мікроаналізатора Oxford INCA Energy 350 (збудження рентгеновського випромінювання здійснювали опроміненням зразків пучком електронів з енергією 15 keV), інтегрованого в систему сканівного електронного мікроскопа (СЕМ). Морфологію поверхні досліджували за допомогою СЕМ ZEISS EVO 40XVP. Зображення отримували реєстрацією вторинних електронів шляхом сканування електронним пучком, що дозволило робити вимірювання з високою роздільною здатністю і контрастністю. Обробку зображення проводили із застосуванням програмного середовища SmartSEM.

Мікротвердість зразків визначали відповідно до ДСТУ ISO 6507-1:2007 на приладі ПМТ-3 методом індентування алмазної піраміди з кутом при вершині 136° і подальшого розрахунку значення мікротвердості за розмірами відбитків діагоналей піраміди на поверхні зразка. Навантаження на індентор складало 100 г, час витримання при вдавлюванні 6 с. Похибка дослідження мікротвердості за Віккерсом становить ±5 % [37].

Результати та їх обговорення. Аналіз складу і морфології бінарних покривів свідчить, що разом з основними компонентами – залізом і вольфрамом (рис. 1), вони містять значну кількість кисню. При цьому слід констатувати нерівномірний розподіл компонентів сплаву по поверхні покривів, осаджених на постійному струмі: на виступах рельєфу відзначається підвищений вміст металів, а в упадинах – кисню (рис. 1, а).

Такий концентраційний профіль обумовлений декількома причинами: по-перше, підвищена густина струму на виступах покриву забезпечує його збагачення металами, в той час як в упадинах при низьких густинах струму повне відновлення оксометаллатів ускладнено, а, отже, до складу осадів можуть включатися проміжні оксиди тугоплавкого елементу. По-друге, процеси адсорбції / десорбції і дифузії, як і хімічні стадії дисоціації поверхневих комплексів, які ускладнюють брутто-процес електрохімічного сплавотворення, протікають зі свідомо більшою швидкістю на виступах рельєфу, а в упадинах можуть залишатися оксосополуки компонентів електроліту.

Покриви Fe-W, осаджені в імпульсному режимі з електролітів аналогічного складу, відрізняються більш рівномірним розподілом компонентів по поверхні та вдвічі меншим вмістом кисню (рис. 1, б), що пояснюється особливостями електрокристалізації сплавів в умовах нестационарного електролізу. Під час імпульсу відбувається відновлення Fe³⁺ до Fe²⁺, оксовольфраматів до оксидів у проміжному ступені окиснення. В період паузи реалізуються процеси адсорбції реагентів, відновлення Fe²⁺ до металічного стану, хімічного відновлення проміжних оксидів вольфраму атомами водню та хімічна реакція вивільнення лігандів. Отже, застосування режиму програмованого електролізу дозволяє одержувати більш рівномірні покриви за рахунок прискорення уповільнених хімічних стадій та розряду сплавотвірних металів.

Спостережувані тенденції зберігаються і при електроосадженні сплаву Co-W в імпульсному та гальваностатичному режимах, але на відміну від Fe-W, морфологія поверхні покриттів Co-W суттєво залежить від вмісту тугоплавкого металу і стає більш глобулярною з підвищенням відсотку вольфраму (рис. 2).

Цікавим є процес сумісного осадження заліза і кобальту з вольфрамом та аналіз властивостей відповідних тернарних сплавів, оскільки в таких сплавах кобальт замінюють на менш дефіцитне залізо. Питання впливу вмісту компонентів на функціональні властивості покриттів набуває в такому випадку особливої актуальності. Осаджені в стаціонарному режимі покритви Fe-Co-W містять не повністю відновлені оксиди вольфраму, а поверхні вкрита сфероїдами з розмірами зерен 2–6 мкм (рис. 3, а).

Застосування імпульсного струму дозволяє осаджувати покритви з більш рівномірною поверхнею (рис. 3, б) і підвищити вміст тугоплавкого компоненту в сплаві. Ефективність процесу зростає практично удвічі при застосуванні уніполярного імпульсного струму, порівняно з гальваностатичним (45 %): при густині струму 3 А/дм² вихід за струмом становить 70–75 %, а при 4 А/дм² – 63–68 %. Незважаючи на зменшення відсотку вольфраму у тернарному сплаві порівняно із бінарними Fe-W і Co-W, поверхня покриттів залишається рівномірно глобулярною.

За фазовим складом бінарні покритви є твердими розчинами вольфраму в α-Co або α-Fe [3, 23], тоді як тернарний Fe₅₄-Co₃₆-W₁₀ є аморфно-кристалічним і містить фази інтерметалідів Co₇W₆ і Fe₇W₆, а також α-Fe та цементиту Fe₃C. Саме фази Co₇W₆, Fe₇W₆, Fe₃C є передумовою підвищення мікротвердості покриттів.

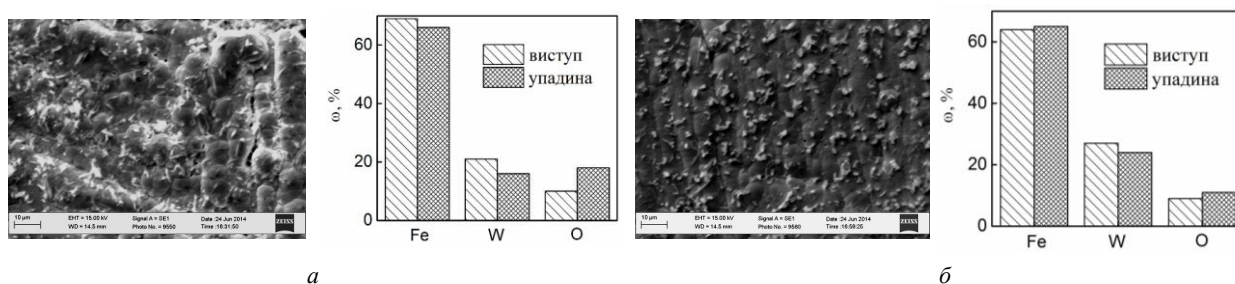


Рисунок 1 – Вплив режимів електролізу на морфологію та склад покриттів Fe-W: а – гальваностатичний, б – імпульсний при $t_i/t_{on} = 10/20$ мс. Збільшення $\times 1000$

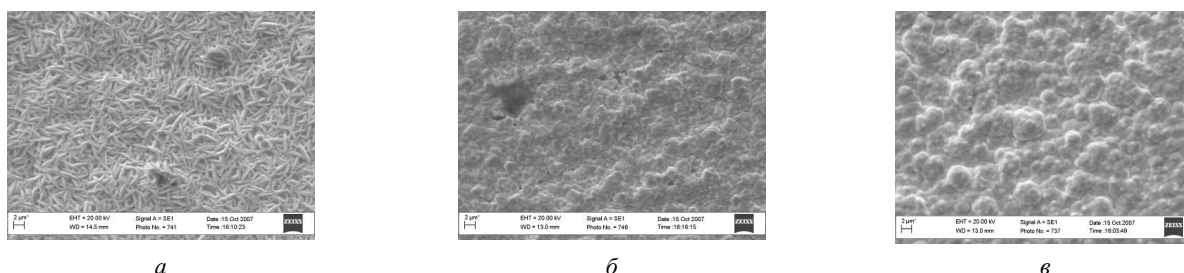


Рисунок 2 – Морфологія осаджених імпульсним струмом покриттів сплавами Co-W з вмістом вольфраму, мас %: а – 11, б – 38, в – 55. Збільшення 2000

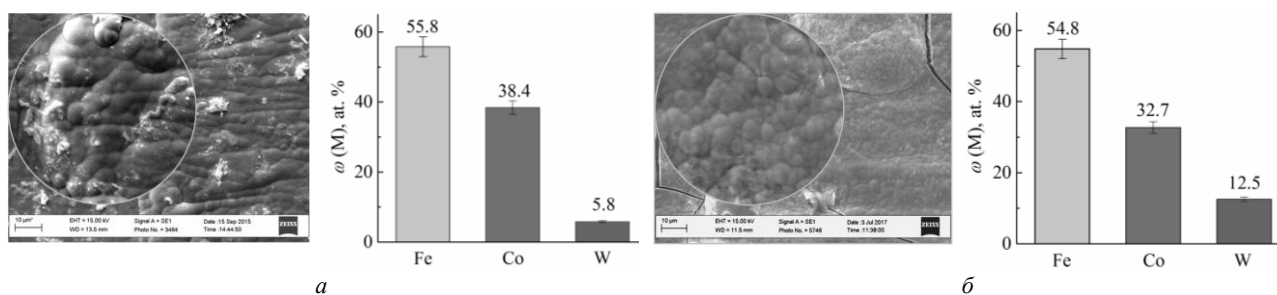


Рисунок 3 – Морфологія і склад ω (у перерахунку на метал, ат. %) покриттів Fe-Co-W, осаджених в режимах: а – гальваностатичний $i = 3$ А/дм²; б – імпульсний $i = 5$ А/дм², імпульс/пауза = 20/20 мс

Аналіз результатів дослідження дозволяє констатувати, що використання імпульсного струму сприяє підвищенню вмісту вольфраму в усіх сплавах, забезпечує утворення глобулярної поверхні, більш рівномірної за рельєфом і складом порівняно із гальваностатичним електролізом.

Мікротвердість потрійних сплавів Fe-Co-W

закономірно перевершує бінарні Co(Fe)-W незалежно від режимів електролізу, і є в 3–4 рази вищою за мікротвердість сталеві підкладки (рис. 4) та на 15–20 % мікротвердість бінарних сплавів завдяки утворенню інтерметалідів кобальту і заліза з вольфрамом. Показово, що як бінарні Co(Fe)-W, так і тернарні Fe-Co-W покритви, нанесені в імпульсному

режимі, характеризуються більш високими показниками мікротвердості за рахунок вищого вмісту легуючих компонентів, більш досконалого рельєфу поверхні та меншій кількості адсорбованих домішок. Показники мікротвердості наведених сплавів збігаються з результатами інших авторів [38, 39], які досліджували молібден-вольфрамвмісні бінарні і тернарні системи. Отже застосований авторами підхід до формування вольфрамвмісних покриттів з металами родини заліза у різних режимах електролізу є цілком виправданим і корисним.

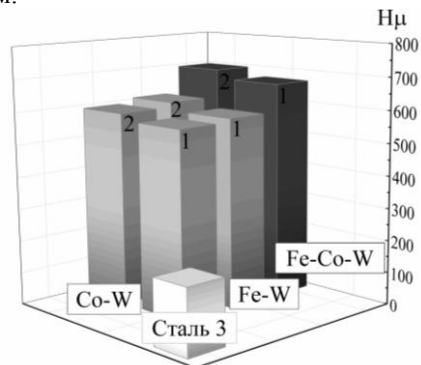


Рисунок 5 – Мікротвердість підкладки зі сталі, покриттів Fe-W, Co-W і Fe-Co-W, осаджених:

1 – постійним струмом, 2 – імпульсним струмом

Наведені результати висвітлюють важливий аспект можливості застосування режимів поляризації для керування складом і морфологією тонкоплівкових покриттів з метою отримання заданого рівня функціональних властивостей поверхні традиційних конструкторських матеріалів, зокрема нелегованих сталей. Продовження досліджень буде спрямовано на оптимізацію параметрів електролізу і створення технологічних модулів нанесення сплавів металів родини заліза з тугоплавкими елементами.

Роботу виконано за підтримки гранту Казахського національного університету ім. Аль-Фарабі за проектом AP05130069 «Разработка нанотехнологии синтеза функциональных гальванических покрытий для комплекующих электрооборудования».

Висновки. Доведено можливість керування складом і морфологією поверхні вольфрамвмісних покриттів із залізом та/або кобальтом застосуванням різних режимів та параметрів електролізу – постійного та уніполярного імпульсного струму з варіюванням густини струму, тривалості імпульсу/паузи. Імпульсний електроліз сприяє підвищенню вмісту тугоплавкого компоненту та ефективності електролізу до 60–85 %. Електролітичні сплави переважають за мікротвердістю основу зі сталі у 3–4 рази, а причому підвищення вмісту вольфраму забезпечує підвищення механічних характеристик, за рахунок утворення інтерметалідів та аморфної структури покриттів. За показниками покриття сплавами Co(Fe)-W і Fe-Co-W можуть ефективно використовуватись для зміцнення поверхонь зі сталі та чавуну, а також у ремонтних технологіях для відновлення спрацьованих деталей з наданням поверхні підвищених фізико-механічних властивостей.

References (transliterated)

- Hanafi I., Daud A.R., Radiman Sh. Potentiostatic Electrodeposition of Co-Ni-Fe Alloy Particles Thin Film in a Sulfate Medium, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2017, vol. 35, no 1, pp. 1–12 <https://doi.org/10.4152/pea.201701001>.
- Cesiulish H., Budreikaz A. Electroreduction of Ni(II) and Co(II) from Pyrophosphate Solutions. *Materials science*, 2010, vol. 16, no 11, pp. 52–56.
- Ved M., Sakhnenko N., Bairachnaya T., Tkachenko N. Structure and properties of electrolytic cobalt-tungsten alloy coatings, *Functional materials*. 2008, vol. 15, no 4, pp. 613–617.
- Ahmad J., Asami K., Takeuchi A. et al. High Strength Ni-Fe-W and Ni-Fe-W-P Alloys Produced by Electrodeposition, *Materials Transactions*, 2003, vol. 44, no10, pp. 1942–1947.
- Tsyntsar N.I., Bobanova Zh.I., Kroitoru D.M. Effect of a multilayer structure and lubrication on the tribological properties of coatings of Fe-W alloys. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2010, vol. 46, pp. 538–546. <https://doi.org/10.3103/S1068375510060025>.
- Subramania A., Priya A.R., Muralidharan V.S. Electrocatalytic cobalt-molibdenum alloy deposits, *Int.J.Hydrogen Energy*, 2007, vol.32, no 14, pp. 2843–2847. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.12.027>.
- Tsyntsar N., Cesiulish H., Donten M. Et al. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012, 48(6), 491–520. <https://doi.org/10.3103/S1068375512060038>.
- Mardani R., Shahmirzaee H., Mohammad H., Vahdani R. Electrodeposition of Ni₃₂Fe₄₈Mo₂₀ and Ni₅₂Fe₃₃W₁₅ alloy film on Cu microwire from ionic liquid containing plating bath. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 324, pp. 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.087>.
- Kuznetsov V.V., Golyanin K.E., Pshenichkina T.V. Electrodeposition of iron-molybdenum alloy from ammonia-citrate electrolyte. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2012, vol. 48, no 11, pp. 1107–1112. <https://doi.org/10.1134/S1023193512110109>.
- Silkin, S.A., Belevskii, S.S., Gradinar', A.S. et al. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions part 3: The micro- and macrodistribution of the deposition rates, the structure, and the mechanical properties *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2010, vol. 46, pp. 206–212. <https://doi.org/10.3103/S1068375510030026>.
- Sidel'nikova S.P., Volodina G.F., Grabko D.Z., Dikumar A.I. Electrochemical obtaining of Co-Mo coatings from citrate solutions containing EDTA: composition, structure, and micromechanical properties, *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2007, vol. 43, no 6, pp. 425 – 430. <https://doi.org/10.3103/S1068375507060038>.
- Yar-Mukhamedova G.Sh., Sakhnenko N.D., Ved' M.V. et al. Surface analysis of Fe-Co-Mo electrolytic coatings, 2017 4th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2017), *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, V. 213, 012019. doi:10.1088/1757-899X/213/1/012019.
- Sakhnenko M.D., Ved' M.V., Ermolenko I.Yu. et al. Design, Synthesis, and Diagnostics of Functional Galvanic Coatings Made of Multicomponent Alloys. *Materials Science*, 2017, vol. 53, no 5, pp. 680–686. <https://doi.org/10.1007/s11003-017-0009-7>.
- Yapontseva, Y.S., Dikumar, A.I. & Kyblanovskii, V.S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, vol. 50pp. 330–337. <https://doi.org/10.3103/S1068375514040139>.
- Gomez E., Pellicer E., Vallés E. Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition. *J. Electroanalytical Chemistry*, 2003, vol. 556, pp. 137–145. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00339-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00339-5).
- Prasad S., Marinho F.A., Santana F.S.M. Control and optimization of baths for electrodeposition of Co-Mo-B amorphous alloys. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2000, vol.17, no 4-7, pp.423–432 <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322000000400007>.
- Gomez E., Pellicer E., Alcobe X., Valles E. Properties of Co–Mo coating obtained by electrodeposition at pH 6.6. *J. Solid State Electrochemistry*, 2004, vol. 8, pp. 497–504. <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0495-z>.

18. Shulman A.I., Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikuser A.I. Role of Complexation in Forming Composition of Co-W Coatings Electrodeposited from Gluconate Electrolyte. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, vol. 50, no 1, pp. 9-17. <https://doi.org/10.3103/S106837551401013X>.
19. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of Metal ion Complexes. – London: –The chemical society, 1971. – 865 p.
20. Bednar A.J., Jones W.T., Boyd R.E. et al. Geochemical parameters influencing tungsten mobility in soils. *Journal of Environmental Quality*, 2008, vol. 37, no 1, pp. 229-233. doi: 10.2134/jeq2007.0305.
21. Yermolenko I.Y., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Sachanova Y.I. Composition, morphology, and topography of galvanic coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo, *Nanoscale research letters*, 2017, vol. 12, no 1, 352. doi: 10.1186/s11671-017-2128-3.
22. Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Karakurkchi A.V. et al. The electrochemical behavior of $\text{Fe}^{3+}\text{-WO}_4^{2-}\text{-Cit}^{3-}$ and $\text{Fe}^{3+}\text{-MoO}_4^{2-}\text{-WO}_4^{2-}\text{-Cit}^{3-}$ systems. *Issues of Chemistry and Chemical Technology* (Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii), 2017, no 2, pp. 4-14.
23. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Sakhnenko N.D. et al. Functional properties of multicomponent galvanic alloys of iron with molybdenum and tungsten. *Functional Materials*, 2015, vol. 22, no 2, pp. 181-187. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/fm22.02.181>.
24. Ved' M.V., Sakhnenko M.D., Karakurkchi H.V. et al. Functional Properties of Fe-Mo and Fe-Mo-W Galvanic Alloys, *Materials science*, 2016, vol. 51, no 5, pp.701-710. DOI: 10.1007/s11003-016-9893-5.
25. Donten M., Cesiulis H., Stojek Z. Electrodeposition and Properties of Ni-W, Fe-W and Ni-Fe-W Amorphous Alloys. A Comparative Study. *Electrochimica Acta*, 2000, vol. 45, pp. 3389-3396. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00437-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00437-0).
26. Belevskii, S.S., Kosova, A.P., Yushchenko, S.P. et al. Changes in the properties of a citrate electrolyte used to manufacture cobalt-tungsten coatings. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2011, vol. 47, 4. <https://doi.org/10.3103/S1068375511010044>.
27. Zieliński M., Miękoś E. Influence of constant magnetic field on the electrodeposition of Co-Mo-W alloys. *J. Applied Electrochemistry*, 2008, vol. 38, 1771. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9628-x>.
28. Tsytsaru N., Cesiulis H., Budreika A. et al. The effect of electrodeposition conditions and post-annealing on nanostructure of Co-W coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 206, no 19-20, pp. 4262-4369. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.036>.
29. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten, *Applied Surface Science*, 2018, vol. 445, pp.298-307. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.171.
30. Esther P., Kennady J., Saravanan P., Venkataehalam T. Structural and Magnetic Properties of Electrodeposited Ni-Fe-W Thin Films. *Journal of Non-Oxide Glasses*, 2009, vol. 1, no 3, pp. 301-309.
31. Kublanovskii V.S., Yapontseva Yu.S., Troshchenkov Yu.N. et al. Corrosion and magnetic properties of electrolytic Co-Mo alloys. *Russian J. Applied Electrochemistry*, 2010, vol. 8, no 3, pp. 440-444. DOI: 10.1134/S1070427210030134.
32. Jiang L., Lu J., Pan S. et al. Effect of rare earth salt and perpendicular magnetic field on corrosion resistance and microstructure of CoMoP film in chloride solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 2010, no7, pp. 2188-2200.
33. Kublanovsky V., Bersirova O., Yapontseva Yu. et al. Cobalt-Molybdenum-Phosphorus Alloys: Electroplating and Corrosion Properties // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2009, vol. 45, no5, pp. 588-594. <https://doi.org/10.1134/S2070205109050165>.
34. Podlaha E.J., Landolt D. Induced Codeposition II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys. *J. Electrochem Soc.*, 1996, vol.143, no 3, pp. 893-898. DOI: 10.1149/1.1836554.
35. Sun S., Bairachna T., Podlaha E.J. Induced Codeposition Behavior of Electrodeposited NiMoW Alloys. *J. of Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no 10, D434-D440; doi:10.1149/2.014310jes
36. Podlaha E.J., Landolt D. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol.144, pp. 1672-1680. DOI: 10.1149/1.1837658.
37. McCall J. Interpretive techniques for microstructural analysis. New York-London, Springer Science & Business Media Press, 2012. 202 p.
38. Bobanova Zh.I., Dikuser A.I., Cesiulis H. et al. Micromechanical and tribological properties of nanocrystalline coatings electrodeposited from citrate-ammonia solutions. *Russian J. Electrochemistry*, 2009, vol. 45, no 8, pp. 895-901. <https://doi.org/10.1134/S1023193509080096>.
39. Tsytsaru N., Dikuser A., Cesiulis H. et al. Tribological and Corrosive Characteristics of Electrochemical Coatings Based on Cobalt and Iron Superalloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2009, no48, pp. 419-428. <https://doi.org/10.1007/s11106-009-9150-7>.

Надійшла (received) 18.08.19.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Сахненко Микола Дмитрович (Сахненко Николай Дмитриевич, Sakhnenko Nikolay) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії, Харків, тел.: (050) 289-89-97, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

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

Ермоленко Ірина Юріївна (Ермоленко Ирина Юрьевна, Yermolenko Iryna) – доктор технічних наук, старший дослідник, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник науково-дослідної лабораторії, Харків, тел.: (050) 302-05-34, e-mail: kirilesha72@gmail.com

Каракуркчі Ганна Володимирівна (Каракуркчи Анна Владимировна, Karakurkchi Ann) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», начальник навчального відділу Військового інституту танкових військ, Харків; тел.: (063) 417-35-44, e-mail: anuyutikukr@gmail.com.

Яр-Мухамедова Гульмира Шарифівна (Яр-Мухамедова Гульмира Шарифовна, Yar-Mukhamedova Gulmira) – доктор фізико-математичних наук, професор, Казахський національний університет ім. Аль-Фарабі, професор кафедри фізики твердого тіла, Алмати, тел.: +7(701) 484-74-94, e-mail: Gulmira.Yar-Muhamedova@kaznu.kz.

Г. В. КАРАКУРКЧИ, К. Б. БОГДАНОВА, М. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ

ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ ПЕО НА МОРФОЛОГІЮ ТА МІЦНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРИТТІВ

Встановлено закономірності зміни морфології та міцнісних характеристик оксидних покриттів для сплаву алюмінію АД-0 за умов різної тривалості плазмово-електролітичного оксидування в 1,0 М розчині лужного електроліту $K_4P_2O_7$. Змінення формувальної напруги має класичний вигляд – чотири етапи, на перших трьох з яких (доіскровий, іскровий, мікродуговий) поверхня сплаву поступово зміцнюється, а на четвертому (дуговий режим) показник мікротвердості знижується та стає нестабільним і відбувається відшарування покриття. Відповідно до проведеного експерименту найкраща комбінація властивостей ПЕО-покриття (мікротвердість $H_V = 109,98$ кг/мм², максимальна однорідність, відсутність шорсткості поверхні) досягається за умов початкової густини струму $i = 5$ А/дм² з подальшим через 9 хв зниженням до $i = 3$ А/дм² для підтримання процесу у мікродуговому режимі, загальна тривалість обробки 11-13 хв. При цьому твердість поверхні оксидного шару порівняно із незахищеним сплавом підвищується до чотирьох разів. Вивчення впливу температури і часу термообробки свідчить, що отримані оксидні покриття не рекомендують використовувати як тверді та зносостійкі за температур вище 300 °С. Дослідження морфології поверхні зразків показало, що в процесі ПЕО утворюється дрібнозерниста структура, яка продовженням часу обробки має схильність до укрупнення та агломерації комірок. За тривалості оксидування 10 хв. сформоване оксидне покриття має світло-сіре забарвлення, його поверхня є рівномірною, що пояснюється інкорпорацією фосфатів з робочого розчину електроліту в дефектну структуру поверхні. Проте перехід до дугового режиму за тривалості оксидування понад 13 хв. призводить до появи істотної шорсткості та неоднорідності структури покриття. Сукупність виявлених факторів свідчить про перспективність напрямку дослідження, подальша робота буде спрямована на отримання оксидних покриттів із заданими функціональними властивостями для алюмінієвих сплавів в різних електролітах за мінімальної тривалості оксидування.

Ключові слова: плазмово-електролітичне оксидування, алюмінієвий сплав АД-0, мікротвердість покриття, морфологія поверхні.

А. В. КАРАКУРКЧИ, Е. Б. БОГДАНОВА, Н. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПЭО НА МОРФОЛОГИЮ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ

Установлены закономерности изменения морфологии и прочностных характеристик оксидных покрытий для сплава алюминия АД-0 в условиях различной продолжительности плазменно-электролитического оксидирования в 1,0 М растворе щелочного электролита $K_4P_2O_7$. Изменение формовочного напряжения имеет классический вид – четыре этапа, на первых трех (доискровой, искровой, микродуговой) происходит постепенное упрочнение поверхности сплава, а на четвертом (дуговом) показатель микротвердости снижается и становится нестабильным и происходит отслаивание покрытия. В соответствии с проведенным экспериментом лучшей комбинация свойств ПЭО-покрытия (микротвердость $H_V = 109,98$ кг/мм², максимальная однородность, отсутствие шероховатости поверхности) достигается при начальной плотности тока $i = 5$ А/дм² с последующим через 9 мин снижением до $i = 3$ А/дм² для поддержания процесса в микродуговом режиме, общая продолжительность обработки 11-13 мин. При этом твердость поверхности оксидного слоя по сравнению с незащищенным сплавом повышается до четырех раз. Изучение влияния температуры и времени термообработки свидетельствует, что полученные оксидные покрытия не рекомендуются использовать как твердые и износостойкие при температурах выше 300 °С. Исследование морфологии поверхности образцов показало, что в процессе ПЭО образуется мелкозернистая структура, которая с продолжением времени обработки имеет склонность к укрупнению и агломерации ячеек. При продолжительности оксидирования 10 мин. сформированное оксидное покрытие имеет светло-серую окраску, его поверхность равномерна, что объясняется инкорпорацией фосфатов из рабочего раствора электролита в дефектную структуру поверхности. Однако переход к дуговой режим при продолжительности оксидирования более 13 мин. приводит к появлению существенной шероховатости и неоднородности структуры покрытия. Совокупность выявленных факторов свидетельствует о перспективности направления исследования, дальнейшая работа будет направлена на получение оксидных покрытий с заданными функциональными свойствами для алюминиевых сплавов в различных электролитах при минимальном продолжительности оксидирования.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, алюминиевый сплав АД-0, микротвердость покрытия, морфология поверхности.

A. V. KARAKURKCHI, K. B. BOHDANOVA, M. D. SAKHNENKO, M. V. VED'

EFFECT OF PEO DURATION ON MORPHOLOGY AND STRENGTH CHARACTERISTICS OF COATINGS

The patterns of changes in the morphology and strength characteristics of oxide coatings for the aluminum alloy AD-0 under conditions of different duration of plasma-electrolytic oxidation in a 1.0 M alkaline electrolyte $K_4P_2O_7$ solution have been established. The changing of the molding voltage has a classic view – four stages, the first three (pre-spark, spark, microarc) contributes to the gradual hardening of the alloy surface, and at the fourth (arc) stage microhardness decreases and becomes instable, as well as delamination of the surface layer occurs. According to the experiment, the best combination of the PEO coating properties (microhardness $H_V = 109.98$ kg/mm², maximum homogeneity, no surface roughness) is reached at an initial current density of $i = 5$ A/dm², followed, in 9 minutes, reducing up to $i = 3$ A/dm² to maintain the process in the microarc mode; the total duration of treatment is 11 – 13 min. In doing so the hardness of the oxide layer surface in comparison with the unprotected alloy increases up to four times. The study of the influence of temperature and heat treatment time indicates that the resulting oxide coatings are not recommended to be used as hard and wear-resistant at temperatures above 300 °C. The research of the surface morphology of the samples shows that in the process of PEO a fine-grained structure is formed, which with a prolonged processing time tends to enlarge and agglomerate the cells. With a 10 min. duration of oxidation the formed oxide coating has a light gray color, its surface is uniform, which is explained by the incorporation of phosphates from the working electrolyte solution into the defective structure of the surface. However, the transition to the arc mode with a duration of oxidation more than 13 min. leads to substantial roughness and heterogeneity of the coating structure. The aggregate of the identified factors indicates the prospect of the research direction, further work will be aimed at obtaining oxide coatings with desired functional properties for aluminum alloys in various electrolytes with a minimum duration of oxidation.

Key words: plasma-electrolytic oxidation, aluminum alloy AD-0, microhardness of the coating, surface morphology.

© Г.В. Каракуркчи, К.Б. Богданова, М.Д. Сахненко, М.В. Веды, 2019

Вступ. Розвиток промисловості на сучасному етапі диктує нові вимоги до конструкційних матеріалів, зокрема до матеріалів зі специфічними властивостями поверхонь: антикорозійними, зносостійкими, теплостійкими, трибологічними, феромагнітними тощо [1–3]. Інтерес до поверхневого модифікування зумовлений тим, що в більшості випадків саме характеристики поверхні у комбінації з властивостями матеріалу-основи визначають властивості в цілому. Крім того, з економічної точки зору, модифікування поверхні є більш привабливим у порівнянні зі способами зміни об'ємних характеристик. У зв'язку з цим актуальними на сьогоднішній день є розробки та вдосконалення високопродуктивних способів отримання багатофункціональних шарів та покриттів для захисту та зміцнення поверхні легких конструкційних матеріалів.

Важливим конструкційним матеріалом у машино-, приладобудуванні тощо є алюміній та його сплави. Проте ряд недоліків цього металу, зокрема висока хімічна активність, підвищена пластичність, мала міцність, обмежують застосування алюмінію. На повітрі поверхня основного металу (сплаву) вкрита природньою оксидною плівкою, товщина якої за звичайних атмосферних умов складає 0,005-0,2 мкм. Така плівка підвищує хімічну стійкість алюмінію (сплаву), проте не може слугувати надійним захистом проти корозії.

Для покращення характеристик алюмінієвих сплавів використовують різні види поверхневого зміцнення. Процес плазмово-електролітичного оксидування (ПЕО) алюмінію знаходить виключно широке застосування не лише для захисту виробів від корозії, проте і від механічного зношування. Даний метод дозволяє отримувати багатофункціональне керамікоподібне покриття з високим рівнем механічних властивостей (твердість, зносостійкість тощо), а також високою теплостійкістю, стійкістю в хімічно активних середовищах. А саме ці властивості визначають надійність функціонування сплавів алюмінію в умовах підвищених навантажень. В залежності від умов нанесення товщина такої плівки може сягати до 400 мкм.

Відмінною особливістю ПЕО є участь в процесі формування покриття поверхневих іскрових або мікродугових електричних розрядів на межі розділу деталі, що піддають обробці, та водного розчину електроліту, результатом чого є ПЕО-покриття, склад яких представлений окисленими елементами металу (сплаву) і компонентів електроліту. Серед переваг обраного методу варто зазначити відсутність необхідності ретельної попередньої обробки поверхні металу, а також екологічність методу, високу мікротвердість і низьку поруватість отриманого покриття тощо [4–6].

Останнім часом спостерігається пошук інтересу до особливостей процесів ПЕО, про що свідчать чисельні роботи науковців [7–11]. Практичний і науковий інтерес представляє дослідження динаміки зміни мікротвердості отриманих ПЕО-покриттів в залежності від тривалості процесу оксидування – як одного з основних чинників отримання

високоміцних корозійно стійких покриттів.

Метою даної роботи є дослідження особливостей формування покриття на алюмінієвому сплаві АД-0 і зміна його міцнісних характеристик (зокрема мікротвердості) залежно від тривалості процесу ПЕО.

Методика експерименту. Як зразки використовували прямокутні пластини розміром 10 мм×35 мм×1 мм зі сплаву АД-0 (хімічний склад, мас. %: Fe ≤ 0,4, Si ≤ 0,25, Mn 0,05, Ti ≤ 0,05, Al min 99,5, Cu ≤ 0,05, Mg ≤ 0,05, Zn ≤ 0,07). Зразки попередньо обробляли механічною зачисткою (наждачним папером різної зернистості до досягнення параметру шорсткості Ra ~ 0,2 мкм), промивкою дистильованою водою та сушкою. Площа робочої поверхні складала S = 0,015 дм². Як катод застосовували дріт з нержавіючої сталі марки 12x18н10т (хімічний склад, мас. %: C≤0,12, S ≤ 0,8, Mn≤2, Ni 9-11, S≤0,02, P≤0,035, Cr 17-19, Cu≤0,3, Ti 0,4-1,0, Fe ~ 67).

Для формування ПЕО-покриття використовували лужний електроліт 1,0 М K₄P₂O₇, значення рН робочого розчину складало 10 – 11.

Процес ПЕО проводили в термостатованій електрохімічній комірці за умови вимушеного охолодження до температури робочого розчину 20 – 25 °С, з використанням джерела струму Б5-50 (значення напруги до 300 В), густина струму при цьому становила 3-5 А/дм². Максимальна тривалість обробки сплаву АД-0 складала 15 хв. Анодну поведінку дослідного алюмінієвого сплаву АД-0 в 1М розчині пірофосфату калію вивчали методом лінійної вольтамперометрії з використанням потенціостату ІРС - Pro М.

Морфологію та мікротвердість зразків визначали відповідно до ДСТУ ISO 6507-1:2007 на приладі ПМТ-3 методом інденування алмазної піраміди з кутом при вершині 136° і подальшого розрахунку значення мікротвердості за розмірами відбитків діагоналей піраміди на поверхні зразка. Навантаження на інденатор складало 100 г, час витримання при вдавлюванні 6 с. Похибка дослідження мікротвердості за Віккерсом становить ± 5 % [12].

Результати та їх обговорення. Хронограма напруги ПЕО сплаву АД-0 у робочому електроліті має класичний вигляд та містить чотири характеристичні області (рис. 1). За густини струму 5 А/дм² початок іскріння відповідає U_i = 50 – 60 В (напруга іскріння), а кінцева напруга формування покриття до виникнення дугових розрядів становить U_ф = 86 – 89 В.

Дослідження змінення формуальної напруги показало, що початкове зростання напруги зі швидкістю 0,68 В/с відповідає утворенню бар'єрного шару оксиду алюмінію (рис. 1, ділянка I). При появі мікро-розрядів приблизно після 100 с обробки спостерігалось уповільнення зростання напруги, пов'язане із виникненням іскрових розрядів внаслідок пробією оксидного шару (рис. 1, ділянка II). Змінення нахилу на хронограмі напруги відповідає переходу з іскрового режиму в мікродуговий та формуванню основного за товщиною шару ПЕО-покриття.

Найбільш інтенсивне утворення шару покриття відбувається в мікродуговому режимі (рис. 1, ділянка

III). Це пояснюється реалізацією не тільки електрохімічного окиснення, а й термохімічних реакцій, що забезпечують включення компонентів електроліту до оксидного шару, що формується. Покриття, отримане за 780 с ПЕО, характеризується максимальним значенням мікротвердості $H_V = 109,98 \text{ кг/мм}^2$.

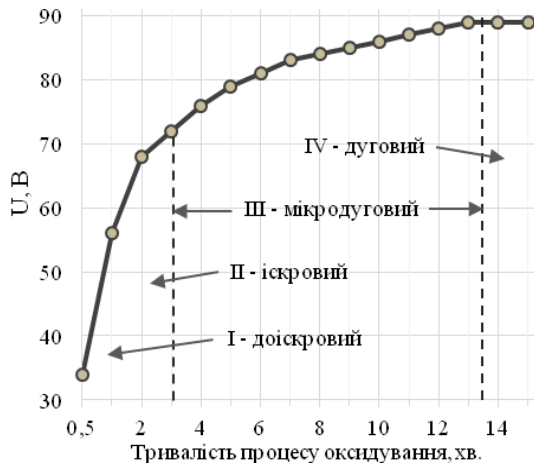


Рисунок 1 – Хронограма напруги формування покриття в розчині $1,0 \text{ M K}_4\text{P}_2\text{O}_7$

За тривалості окисдування сплаву понад 13 хв. спостерігався перехід до дугового режиму – відбувалось укрупнення іскор із зменшенням їх кількості. При цьому подальшого зростання напруги не спостерігали, а механічні властивості покриття лише погіршувались і ставали нестабільними. Зокрема вимірювання мікротвердості покриття після окисдування понад 13 хв на різних ділянках робочої поверхні показало, що на одному і тому ж зразку відбитки

алмазного індентора становлять від 123 до 200 поділок, що відповідає значенням мікротвердості $H_V = 50 - 109 \text{ кг/мм}^2$.

На рис. 2 представлено модель утворених мікророзрядів [10, 13] та морфологію поверхні сплаву алюмінію АД-0 та в ході процесу ПЕО. На початковій стадії (до 1 хв.) мікророзряди відсутні і утворення бар'єрного шару оксиду алюмінію відбувається за механізмом електрохімічного окислення.

Окисдування тривалістю 5 хв. відповідає стадії утворення поруватого оксидного шару. На цьому етапі на всій поверхні зразка виникають дрібні швидко гаснучі іскрові розряди. Швидкість переміщення межі «електроліт-плазма» є малою. Утворене оксидне покриття має добре розвинену поверхню із дрібнозернистою комірчаною структурою.

Режим мікродугових розрядів відповідає терміну окисдування 10 хв та характеризується збільшенням товщини шару покриття. Через збільшення швидкості переміщення межі «електроліт-плазма» при досягненні поверхні плазмове утворення виходить за межі пори, утворюючи пухирець у поверхні покриття. Час горіння мікророзрядів збільшується разом із збільшенням товщини покриття. Дослідження поверхні зразка показало, що в процесі ПЕО дрібнозерниста структура покриття має схильність до укрупнення та агломерації комірок. За даної тривалості окисдування поверхня покриття є рівномірною, що можна пояснити інкорпорацією фосфатів з робочого розчину електроліту в дефектну структуру поверхні. Сформоване оксидне покриття має світло-сіре забарвлення.

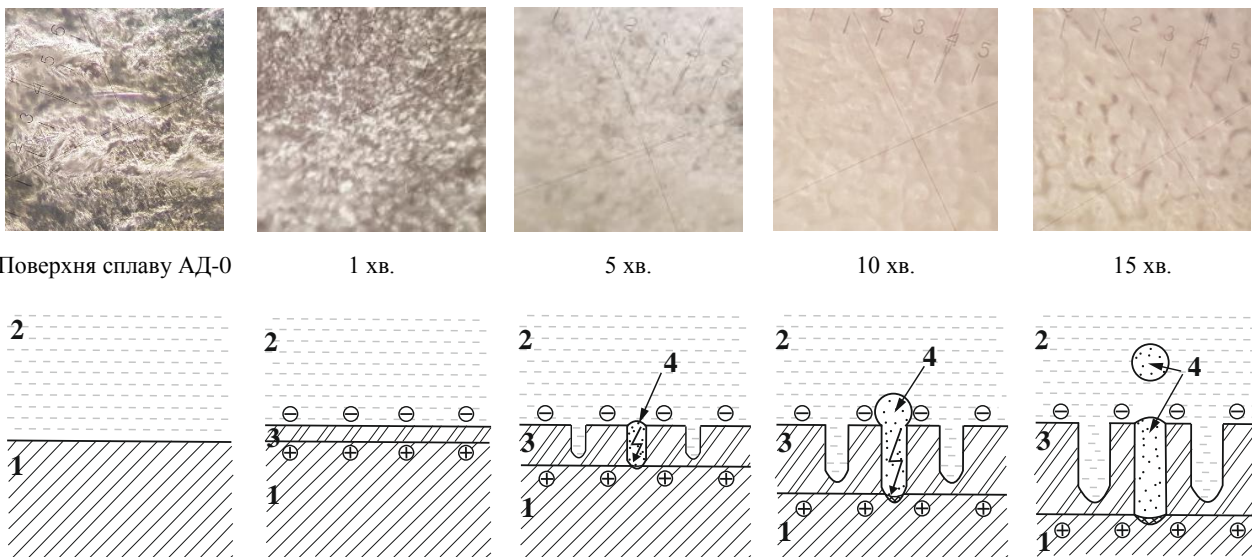


Рисунок 2 – Морфологічна зміна плазмових утворень в ході процесу ПЕО сплаву алюмінію АД-0 та покриття після обробки тривалістю 1, 5, 10, 15 хв. (збільшення $\times 500$):

1 – метал, 2 – електроліт, 3 – покриття, 4 – плазмове утворення



Рисунок 3 – Приклад відшаровування поверхні ПЕО-покриття

За умови подальшого зростання товщини покриття (15 хв.) швидкість переміщення межі є настільки високою, що пухирець після виходу за межі пори розширяється дуже швидко і відривається від поверхні покриття. Це супроводжується характерним потріскуванням газових пухирців у мікророзрядних каналах. При цьому канал розряду залишається незаповненим і наступний пробій виникає на цьому ж місці, що пояснює зменшення кількості іскор. При переході до дугового режиму, що відповідає тривалості оксидування понад 13 хв, відбувається подальше укрупнення структурних елементів, проте поверхня покриття стає неоднорідною, має істотну шорсткість. У дуговому режимі процесу ПЕО відбувається руйнування поверхневого шару. При втисканні алмазного індентора у поверхню під дією навантаження, спостерігається «лущення» покриття навколо відбитка (рис. 3), що вірогідно свідчить про низьку адгезійну міцність та відшаровування покриття через руйнування дугами та збільшення поруватості.

На рис. 4 наведена залежність мікротвердості H_V від тривалості ПЕО-обробки. Коефіцієнт апроксимації для отриманої залежності становить $R^2 = 0,9853$, що свідчить про достовірність отриманих результатів. Зміна мікротвердості ПЕО-покриття із збільшенням часу оксидування корелює з даними хронограми напруги формування.

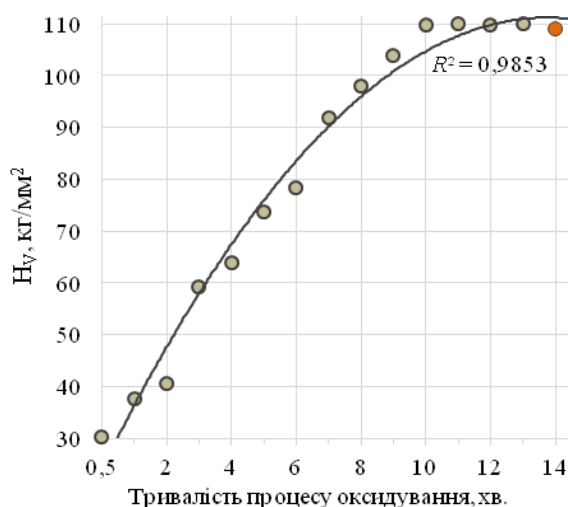


Рисунок 4 – Динаміка зростання мікротвердості покриття (за методом Віккерса) в залежності від тривалості оксидування

Три перші етапи формування покриття (доіскровий, іскровий і мікродуговий) характеризуються поступовим зростанням показника мікротвердості і мають практично лінійний характер. Графік залежності мікротвердості ПЕО-обробки від тривалості обробки має плато, що починається з 10 хв, і свідчить про припинення зростання показника міцності. В інтервалі оксидування 10 – 13 хв H_V залишається практично незмінним (109,90 – 109,98 кг/мм²), а перехід до дугового режиму характеризується зменшенням і нестабільністю показника мікротвердості (50÷109 кг/мм²).

Варто зазначити, що максимальний фактичний приріст маси покриття (Δm) після оксидування є несуттєвим і складає 0,002 – 0,003 г. Це свідчить про рівновагу процесів формування (розчинення оксидного шару) та підтверджує кінетичні закономірності процесу ПЕО, встановлені раніше [14 – 17].

Також було досліджено вплив часу термічної обробки і температури на мікротвердість отриманих покриттів. Встановлено, що сушіння зразка в природних умовах (без нагрівання) впродовж однієї доби, а також сушка зразків за температури 300 °С впродовж 2,5 год. не впливають на показники мікротвердості. Проте прожарювання зразків з витримкою за максимальної температури 500 °С протягом 0,5 год. призводить до зменшення показника H_V майже на 45 %. При цьому за візуальною оцінкою зовнішній вигляд зразків не змінюється, а вага зразків залишається сталою. Таким чином, оксидне покриття, сформоване на сплаві АД-0 у розчині 1,0 М пірофосфату калію, не рекомендується використовувати як тверде та зносостійке за температур вище 300 °С.

Таким чином, ПЕО обробка сплаву алюмінію АД-0 протягом 10 – 13 хв дозволила збільшити мікротвердість поверхні майже в 4 рази. Відповідно до проведеної роботи найкраща комбінація властивостей ПЕО-покриття (мікротвердість $H_V = 109,98$ кг/мм² з максимальною однорідністю і відсутністю шорсткості поверхні) досягається за умов початкової густини струму $i = 5$ А/дм² з подальшим через 9 хв зниженням до $i = 3$ А/дм² для підтримання перебігу процесу у мікродуговому режимі, загальна тривалість обробки 11 – 13 хв.

Проведені експериментальні дослідження підняли важливу проблему, направлену на вирішення недоліків оксидування алюмінієвих сплавів – неможливість отримання рівномірних, із заданою товщиною і функціональними властивостями покриттів. Продовження досліджень в цьому напрямі є перспективним, оскільки дозволить за мінімальної тривалості проведення ПЕО отримувати оксидні покриття із заданими функціональними властивостями на алюмінієвих сплавах у різних електролітах, а в подальшому і створити економічно ефективну серійну технологію.

Висновки. В результаті проведених досліджень встановлена динаміка збільшення показника мікротвердості покриття залежно від тривалості ПЕО-обробки. Встановлено, що оксидування сплаву алюмінію АД-0 у розчині 1,0 М $K_4P_2O_7$ протягом 11 –

13 хв дозволяє підвищити твердість поверхні до чотирьох разів ($H_V = 109,98$ кг/мм²) порівняно із незахищеним сплавом. Морфологічні особливості отриманих оксидних покриттів полягають в утворенні дрібнозернистої комірчаної структури, яка зі збільшенням тривалості обробки поверхні стає більш однорідною. При переході до дугового режиму за тривалості оксидування понад 13 хв. покриття набуває шорсткості і характеризується нестабільністю показника мікротвердості (50 – 109 кг/мм²).

Список літератури

1. Руднев В. С. Применение плазменно-электролитического оксидирования для формирования функциональных многокомпонентных покрытий на металлах и сплавах / В. С. Руднев, И. В. Лукиянчук, М. С. Васильева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9, № 1-2. С. 439 – 443. doi: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.439-443.
2. V. Belozеров, O. Sobol, A. Mahatlova, V. Subbotina, Taha A. Tabaza, Ubeidulla F. Al-Qawabeha, Safwan M. Al-Qawabah. Effect of electrolysis regimes on the structure and properties of coatings on aluminum alloys formed by anode-cathode micro arc oxidation. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018, vol. 1, no. 12 (91), p. 43 – 47. doi: 10.15587/1729-4061.2018.121744.
3. Dong H. Surface Engineering of Light Alloys. Aluminum, Magnesium and Titanium Alloys. UK, Woodhead Publishing Press., 2010. 680 p.
4. M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, A. V. Karakurkchi, T. Yu. Myrna. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. *Functional materials*. 2017, vol. 24, no. 2, p. 303-310. <https://doi.org/10.15407/fm24.02.303>.
5. A. Karakurkchi, N. Sakhnenko, M. Ved', A. Galak, S. Petrukhin, Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017, vol. 5/10, no. 89. pp. 12 – 18. doi: 10.15587/1729-4061.2017.109885.
6. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2 т. / под общ. ред. И. В. Сумина. М.: Техносфера, 2011. Т. 2. 512 с.
7. Liu X., Wang S., Du N., Li X., Zhao Q. Evolution of the Three-Dimensional Structure and Growth Model of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on 1060 Aluminum Alloy. *Coatings*. 2018, vol. 8(3), no. 105. [mdpi.com. https://doi.org/10.3390/coatings8030105](https://doi.org/10.3390/coatings8030105).
8. Егоркин В. С. Морфологические особенности и механические свойства покрытий, формируемых плазменным электролитическим оксидированием на сплаве алюминия AMg3 / В. С. Егоркин, И. Е. Вялый, С. Л. Синебрюхов [и др.] // Вестник инженерной школы ДВФУ. 2018. № 4 (37). С. 31 – 40.
9. Mosab Kaseem, Hae Woong Yang, Young Gun Ko. Toward a nearly defect-free coating via high-energy plasma sparks. *Scientific Reports*. 2017, vol. 7 (1). Article number: 2378. doi: 10.1038/s41598-017-02702-3.
10. Кучмин И. Б. Микродуговое анодирование алюминиевых сплавов в малоконцентрированном силикатно-щелочном электролите: дисс. ... канд. техн. наук: 02.00.05. Саратов, 2014. 120 с.
11. Пономарев И. С. Особенности процесса микродугового оксидирования алюминиевого сплава / И. С. Пономарев, Е. А. Кривonosova, А.И. Гончаров // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, Материаловедение. 2014. Т. 16., № 1. С. 56 – 63.
12. McCall J. Interpretive techniques for microstructural analysis. New York-London, Springer Science & Business Media Press., 2012. 202 p.
13. Нечаев Г. Г. Модель микроразрядов в процессе микродугового оксидирования / Г. Г. Нечаев // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2013. № 1 (69). С. 107 – 112.
14. G. Sh. Yar-Mukhamedova, M. V. Ved', A. V. Karakurkchi and N. D. Sakhnenko, Mixed alumina and cobalt containing plasma electrolytic oxide coatings. *4th Global Conference on Polymer and*

Composite Materials (PCM 2017), IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. vol. 213, conf. 1, article number: 012020. doi:10.1088/1757-899X/213/1/012020

15. T. Mi, B. Jiang, Z. Liu, L. Fan, J. Kan, X. Zhang, C. Wanga Self-Organization Kinetics of Microarc Oxidation: Nonequilibrium-State Electrode Reaction Kinetics. *Journal of The Electrochemical Society*. 2016, vol. 163, no 5, p. C184 – C197.
16. Сахненко Н. Д. Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана: монография / Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, М. В. Майба. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2015. 176 с.
17. Паненко И.Н. Получение многофункциональных композиционных покрытий методом микродугового оксидирования: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.03. Новочеркасск, 2016. 275 с.

References (transliterated)

1. Rudnev V. S., Lukiyanchuk I. V., Vasil'eva M. S., Medkov M. A. Primenenie plazmenno-elektroliticheskogo oksidirovaniya dlya formirovaniya funkcional'nyh mnogokomponentnyh pokrytij na metallah i splavah [Application of plasma-electrolytic oxidation for formation of functional multicomponent coatings on metals and alloys]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Works of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences]. 2018. vol. 9, no. 1-2. pp. 439 – 443. doi: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.439-443.
2. V. Belozеров, O. Sobol, A. Mahatlova, V. Subbotina, Taha A. Tabaza, Ubeidulla F. Al-Qawabeha, Safwan M. Al-Qawabah. Effect of electrolysis regimes on the structure and properties of coatings on aluminum alloys formed by anode-cathode micro arc oxidation. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018, vol. 1, no. 12 (91), p. 43 – 47. doi: 10.15587/1729-4061.2018.121744.
3. Dong H. Surface Engineering of Light Alloys. Aluminum, Magnesium and Titanium Alloys. UK, Woodhead Publishing Press., 2010. 680 p.
4. M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, A. V. Karakurkchi, T. Yu. Myrna. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. *Functional materials*. 2017, vol. 24, no. 2, pp. 303-310. <https://doi.org/10.15407/fm24.02.303>.
5. A. Karakurkchi, N. Sakhnenko, M. Ved', A. Galak, S. Petrukhin, Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017, vol. 5/10, no. 89. pp. 12 – 18. doi: 10.15587/1729-4061.2017.109885
6. *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2 т.* I. V. Suminov (ed.) [Plasma-electrolytic modification of metals and alloys surface: in 2 vol.] Moscow, Tehnosfera Publ., 2011. vol. 2. 512 p.
7. Liu X., Wang S., Du N., Li X., Zhao Q. Evolution of the Three-Dimensional Structure and Growth Model of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on 1060 Aluminum Alloy. *Coatings*. 2018, vol. 8(3), no. 105. [mdpi.com. https://doi.org/10.3390/coatings8030105](https://doi.org/10.3390/coatings8030105)
8. Egorkin V. S., Vyalyj I. E., Sinebryuhov S. L., Minaev A. N., Gnedkov S. V. Morfologicheskie osobennosti i mekhanicheskie svoystva pokrytij, formiruemyh plazmennym elektroliticheskim oksidirovaniem na splave alyuminia AMg3 [Morphological features and mechanical properties of coatings on AMg3 formed by plasma electrolytic oxidation]. *Vestnik inzhenernoj shkoly DVFU* [FEFU: School of engineering bulletin]. 2018. no. 4 (37). pp. 31 – 40.
9. Mosab Kaseem, Hae Woong Yang, Young Gun Ko. Toward a nearly defect-free coating via high-energy plasma sparks. *Scientific Reports*. 2017, vol. 7 (1). Article number: 2378. doi: 10.1038/s41598-017-02702-3.
10. Kuchmin I. B. *Микродуговое анодирование аlyuminievых сплавов в малоконцентрированном силикатно-щелочном электролите: дис. ... канд. техн. наук* 02.00.05 [Microarc anodizing of aluminum alloys in low concentrated silicate-alkaline electrolyte. Candidate eng. sci. diss. (Ph. D.)]. Saratov, 2014. 120 p.
11. Ponomarev I. S., Krivonosova E. A., Goncharov A.I. Osobennosti processa mikrodrugovogo oksidirovaniya alyuminievogo splava [Features of the process of microarc oxidation of aluminum alloy]. *Vestnik Permskogo nacional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroyeniye, Materialovedeniye* [Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Engineering, Materials Science]. 2014. vol. 16., no 1. pp. 56 – 63.

12. McCall J. *Interpretive techniques for microstructural analysis*. New York-London, Springer Science & Business Media Press., 2012. 202 p.
13. Nechaev G. G. Model' mikrozaryadov v processe mikrodugovogo oksidirovaniya [A model in the microdischarge micro-arc oxidation]. *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Saratov State Technical University. Mechanical Engineering, Materials Science]. 2013. no. 1 (69). pp. 107 – 112.
14. G. Sh. Yar-Mukhamedova, M. V. Ved', A. V. Karakurkchi and N. D. Sakhnenko, Mixed alumina and cobalt containing plasma electrolytic oxide coatings. *4th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2017), IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. vol. 213, conf. 1, article number: 012020. doi:10.1088/1757-899X/213/1/012020
15. T. Mi, B. Jiang, Z. Liu, L. Fan, J. Kan, X. Zhang, C. Wanga Self-Organization Kinetics of Microarc Oxidation: Nonequilibrium-State Electrode Reaction Kinetics. *Journal of The Electrochemical Society*. 2016, vol. 163, no 5, p. C184 – C197.
16. Sahnenko N. D., Ved' M. V., Majba M. V. *Konversionnye i kompozicionnye pokrytiya na splavah titana: monografiya* [Conversion and composition coatings on titanium alloys: monograph]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2015, 176 p.
17. Panenko I.N. *Poluchenie mnogofunkcional'nyh kompozicionnyh pokrytij metodom mikrodugovogo oksidirovaniya: diss. ... kand. tekhn. nauk: 05.17.03* [Production of multifunctional composite coatings using microarc oxidation. Candidate eng. sci. diss. (Ph. D.)]. Novocheerkassk, 2016. 275 p.

Надійшла (received) 18.08.19.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Каракуркчі Ганна Володимирівна (Каракуркчи Анна Владимировна, Karakurkchi Ann) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», начальник навчального відділу Військового інституту танкових військ, Харків; тел.: (063) 417–35–44, e-mail: anyutikukr@gmail.com.

Богданова Катерина Борисівна (Богданова Екатерина Борисовна, Bohdanova Kateryna) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», науковий співробітник кафедри загальної та неорганічної хімії, Харків; тел.: (099) 264–56–10, e-mail: Catherine@i.ua.

Сахненко Микола Дмитрович (Сахненко Николай Дмитриевич, Sakhnenko Nikolay) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії, Харків, тел.: (050) 289–89–97, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

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

С. М. ЛОГВИНКОВ, Г. Н. ШАБАНОВА, В. Г. КОБЗИН, А. Н. КОРОГОДСКАЯ, В. Н. ШУМЕЙКО, Х.-Б. ФИШЕР

ГИДРОИЗОЛЯЦИОННО-ДЕКОРАТИВНАЯ ШТУКАТУРКА ДЛЯ БЕТОННЫХ РЕЗЕРВУАРОВ

Развитие отечественного производства строительных материалов происходит в направлении создания новых конкурентоспособных сухих строительных смесей полифункционального и декоративного назначения, в том числе для выполнения жесткой гидроизоляционной штукатурки бетонных резервуаров, допускающих введение красителей-пигментов либо непосредственно в состав самой смеси, либо в специальную композицию для выполнения декоративного покровного слоя. Конкурентоспособность такой сухой строительной смеси обеспечивается инновационным решением по пластификации, уплотнению и гидрофобизации при гидратационном твердении портландцементной композиции за счет введения в ее состав в малых концентрациях недорогих и недефицитных добавок, в частности, нитрата кальция. Для расширения области применения таких гидроизоляционных композиций возможно введение пигментов-красителей с одновременным присутствием модифицирующих добавок, в частности, сернокислого аммония, СДБ или ЛСТ (в количестве до 0,2 масс. %) или редиспергируемых порошков винил-ацетатного типа (до 0,005 – 0,1 масс. % от массы цемента). Декорирование жесткой гидроизоляционной штукатурки, выполненной на основе базовой сухой строительной смеси, допускает применение готовых композиций, присутствующих на рынке строительных материалов Украины (например, Ceresit СТ-64).

Ключевые слова: сухие строительные смеси; гидроизоляционная штукатурка; добавки; нитрат кальция; пигменты; бетонный резервуар.

С. М. ЛОГВИНКОВ, Г. М. ШАБАНОВА, В. Г. КОБЗИН, А. М. КОРОГОДСЬКА, В. М. ШУМЕЙКО, Х.-Б. ФИШЕР

ГІДРОІЗОЛЯЦІЙНО-ДЕКОРАТИВНА ШТУКАТУРКА ДЛЯ БЕТОННИХ РЕЗЕРВУАРІВ

Розвиток вітчизняного виробництва будівельних матеріалів відбувається у напрямку створення нових конкурентоздатних сухих будівельних сумішей поліфункціонального та декоративного призначення, у тому числі для виконання жорсткого гідроізоляційного штукатурення бетонних резервуарів, що допускає введення барвників та пігментів безпосередньо до складу самої суміші, або до спеціальної композиції для виконання декоративного покривного шару. Конкурентоздатність такої сухої будівельної суміші забезпечується інноваційними рішеннями щодо пластифікації, ущільнення та гідрофобізації при гідратаційному твердненні портландцементної композиції за рахунок введення до її складу у малих кількостях недорогих та недефіцитних добавок, зокрема нітрату кальцію. Для розширення галузі застосування таких гідроізоляційних композицій можливим є введення барвників та пігментів з одночасною присутністю модифікуючих добавок, зокрема, сульфату амонію, СДБ або ЛСТ (у кількості до 0,2 мас. %) або редиспергованих порошків вініл-ацетатного типу (до 0,005 – 0,1 мас. % від маси цементу). Декорування жорсткого гідроізоляційного штукатурення, яке виконано на базі сухої будівельної суміші, допускає використання готових композицій, присутніх на ринку будівельних матеріалів України (наприклад, Ceresit СТ-64).

Ключові слова: сухі будівельні суміші; гідроізоляційне штукатурення; добавки; нітрат кальцію; пігменти; бетонний резервуар.

S. LOGVYNKOV, H. SHABANOVA, V. KOBZYN, A. KOROHODSKA, V. SHUMEJKO, H.-B. FISCHER

HYDRO-ISOLATING DECORATIVE PLASTER FOR CONCRETE RESERVOIRS

Development of Ukrainian build materials production takes place in the direction of new competitive dry build mixtures creation with polyfunctional and decorative setting, including for implementation of hard hydro-isolating plaster of concrete reservoirs, assuming introduction of dyes-pigments either directly in the complement of mixture or in the special composition for implementation of decorative integumentary layer. The competitiveness of such dry build mixture is provided by the innovative decision on plasticizing, compacting and hydro-phobization at hydrative hardening of Portland-cement composition due to introduction to its composition in small concentrations of inexpensive and unscarce additions, in particular, of calcium nitrate. For expansion of application domain of such hydro-isolating compositions introduction of pigments-dyes with the simultaneous presence of modifying additions is possible, in particular, of ammonium sulfate, sulfite yeast brew or technical lignosulfonate (in the amount of to 0,2 mass. %) or redispersible powders of a vinyl-acetate type (to 0,005 – 0,1 mass. % from mass of cement). Scenery of the hard hydro-isolating plaster executed on the basis of base dry build mixture assumes application of the prepared compositions present at the market of build materials of Ukraine (for example, Ceresit СТ-64).

Keywords: dry build mixtures; hydro-isolating plaster; additions; calcium nitrate; pigments; concrete reservoir.

Введение. Совершенствование архитектурно-конструкторских решений и развитие инновационных технологий строительства с применением современных материалов диктуется прагматической рациональностью и эстетическими вкусами общества [1]. В последние десятилетия современные строительные материалы стремительно развиваются, в том числе за счет освоения сухих строительных смесей разнообразного назначения. Составы таких смесей сбалансированы по гранулометрии и модифицированы специальными добавками. Разработка сухих

строительных смесей (ССС) наукоемкая задача, а изготовление требует эффективного оборудования, прецизионной дозировки всех компонентов и высококвалифицированного персонала. Именно поэтому значительное внимание специалистов привлечено к исследованию составов и композиций наиболее ответственного назначения – гидроизоляционного [2-9]. Для цементосодержащих композиций гидроизоляционного назначения первостепенную роль играют специальные добавки, которые регулируют процессы структуро- и фазообразования при гидратационном

твердении цементного камня, а комбинации которых являются предметом многочисленных исследований [10-15].

Азотнокислый кальций в качестве добавки к цементосодержащим растворам и бетонам известен давно [10-13, 16, 17]. Согласно Ратинову В. Б. [11] азотнокислый кальций по механизму действия относится к 1, 2 и 3 классу добавок. 1 класс добавок – это вещества, не изменяющие растворимость вяжущих и не вступающие с ними в химическую реакцию, ускоряющие процессы твердения и повышающие морозостойкость. 2 класс добавок – соли-электролиты, имеющие одноименные с вяжущими ионы и снижающие их растворимость, но ускоряющие кристаллизацию продуктов гидратации. Также ко 2 классу добавок относятся электролиты, которые реагируют с вяжущими с образованием труднорастворимых продуктов гидратации, и которые являются ускорителями твердения и противоморозными. К 3 классу добавок относятся соли, вступающие с клинкерными минералами при твердении в реакции присоединения с образованием двойных солей типа $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaX}_2\cdot(10-12)\text{H}_2\text{O}$, где X – однозарядный анион, в частности NO_3^- . Соответственно, в стандарты и строительные нормы закладывалось применение азотнокислого кальция значительной концентрации по отношению к портландцементу в качестве ускорителя твердения или противоморозной добавки. В последние годы выявлено ряд новых функций азотнокислого кальция в цементосодержащих композициях, в т.ч. при его содержании в малых и сверхмалых концентрациях [14, 15, 18-20]. В работах авторов [14, 15, 18, 20] показана эффективность применения азотнокислого кальция при решении новой экологической проблемы мировой индустрии строительства – выделению аммиака из бетонов и растворов на основе портландцемента. Теоретически обосновано, что источником аммиака являются нитриды железа, которые образуются в определенных условиях получения портландцементного клинкера, а азотнокислый кальций при гидратации способен инициировать эмиссию аммиака на ранних стадиях твердения растворов и бетонов. При этом реализуется механизм гидролиза нитридов железа с вовлечением в окислительно-восстановительную реакцию кислорода воздуха, находящегося в тупиковых порах или абсорбированного частицами портландцемента и заполнителей. Выделяющиеся микропузырьки аммиака пластифицируют цементное тесто и создают условия максимальной консолидации всех компонентов композиции. При этом проявляется диспергирующий эффект азотнокислого кальция, особенно значительно проявляющийся в первые 15 минут гидратации портландцементной композиции, что удовлетворительно коррелируется с данными, приведенными в работе [19]. По данным [19] активная гидратация и диспергация основных фаз портландцемента с формированием в CSH-геле линейных структур, наблюдавшихся в твердеющем цементном тесте (с добавкой азотнокислого кальция и пластификатором) в виде волокон длиной ~ 50 нм. Более

того, в исследованиях [14, 15] установлен эффект гидрофобизации цементного камня добавкой азотнокислого кальция, проявляющийся после 1 суток твердения, а также позитивное влияние на образование и стабилизацию AF_m - AF_f -фаз с преимущественно игольчатой морфологией кристаллов, что способствует микроармированию структуры и заполнению порового пространства.

Выше представленные доводы послужили стимулом для проверки позитивного влияния азотнокислого кальция на фазо- и структурообразование в цементно-песчаных растворах для гидроизоляции экспериментальных бетонных резервуаров.

Разработка отечественных составов, способных конкурировать с импортными гидроизоляционными штукатурными сухими смесями KNAUF «Зокельпутц УП 310», «Интерпутц УП 210», в которые для создания гидрофобизирующего эффекта вводят специальные дорогостоящие добавки, является актуальной задачей строительного материаловедения.

Характеристика объекта и материалов. На экспериментальном строительном объекте – сложно-профильном бассейне с максимальной глубиной 4 м выполнена жесткая гидроизоляция бетонных стен и дна. Гидроизоляция бассейна выполнена в два слоя с использованием гидроизоляционной штукатурки. Бетон предварительно очищался и увлажнялся, гидроизоляционные слои толщиной порядка 15 мм каждый наносились вручную штукатурным инструментом. Раствор пластичен, адгезия к бетону высокая. Второй слой гидроизоляции наносился через 15 часов после изготовления первого слоя, т.к. после суток твердения поверхность штукатурного слоя гидрофобизуется. Отскок растворной смеси дополнительно увлажнялся и применялся для сглаживания острых двугранных углов между дном и стенками (радиус закругления около 40 мм). Толщина каждого слоя контролировалась по выставленным маякам. Гидроизоляционный раствор готовили в бетономешалке с электроприводом емкостью $0,5\text{ м}^3$ из готовой опытной партии сухой строительной смеси при водоцементном отношении 0,26. Сухая строительная смесь приготовлена из кварцевого песка и портландцемента (в соотношении 2,5:1) и комплексной добавки, содержащей азотнокислый кальций [14]. Портландцемент марки ПЦ 1-400-Н в соответствии с сертификатом имеет следующий минералогический состав, масс. % : C_3S – 66,3; C_2S – 13,1; C_3A – 5,5; C_4AF – 13,2. Кварцевый песок Безлюдовского карьера Харьковской области с модулем крупности 1,25 отсеян для отбора фракций 0,315 – 1,25 мм, промыт от пыли и глинистых частиц и имел насыпную плотность 1635 кг/м^3 . Соотношение основных фракций песка 0,315; 0,63 и 1,25 составило 4 : 4 : 7.

При замешивании раствора, а также в начальный период нанесения и твердения штукатурных слоев гидроизоляции отмечался слабый запах аммиака, что согласуется с механизмом действия азотнокислого кальция [14, 15, 18, 20]. На 7 сутки после нанесения второго слоя штукатурки бассейн наполняли водой. При визуальном осмотре поверхностных дефектов не

обнаружено, однако, поверхность штукатурки имела темно-серый цвет, в связи с чем принято решение о нанесении дополнительного декоративного слоя-стяжки толщиной до 4 мм. Для этого при замешивании раствора к сухим строительным смесям добавлялся органический краситель-пигмент голубой фталоцианиновый β -модификации (ТУ 6-38-05800142-165-0-94, АО «Пигмент», г. Тамбов). Декоративный слой наносили зубчатым шпателем с размером зубцов 4×4 мм. После 3 суток твердения на поверхности декоративного (светло-голубого цвета) слоя появились неясные микротрещины, образующие мозаично-блочные многоугольники (преимущественно с 5 – 10 ребрами длиной 150–250 мм). Некоторые из таких блоков при простукивании издавали глухой звук, что указывало на частичное отслоение от подложки. Для проверки целостности гидроизоляции бассейн залили водой и выдерживали 15 суток с контролем уровня. В результате наблюдений сделан вывод о сохранности гидроизоляционных штукатурных слоев, т.к. падение уровня воды обусловлено только за счет ее испарения с поверхности бассейна. Решение возникшей проблемы расширяло функциональное назначение сухих строительных смесей в качестве гидроизоляционно-декоративного назначения, а его поиск осуществлялся в двух направлениях:

- подобрать к существующему составу сухих строительных смесей недорогую и недефицитную добавку, обеспечивающую совместимость с применявшимся красителем (без снижения основных гидроизоляционных свойств штукатурки) и возможность не ограничивать время межслоевого нанесения одними сутками;

- предложить грунтовку или обмазку по гидрофобной поверхности штукатурки, имеющей достаточную адгезию для дальнейшего декорирования различными лакокрасочными композициями, в т.ч. не на основе сухих строительных смесей.

В экспериментальных работах по подбору таких добавок и обмазок использовались: лигносульфонат технический марки Т (ЛСТ); триполифосфат натрия (ТПФН); поливинил-ацетатная дисперсия грубополимерная (ПВА); бура; гипофосфит натрия (ГФН); сахарная патока; сернокислый аммоний; сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ); грунтовка Ceresit СТ 17 и акриловая пигментированная композиция Ceresit СТ 64 (ООО «Хенкель Баутехник», г. Балаклея, Харьковская область).

Экспериментальные результаты и обсуждение. Для проведения экспериментальных исследований изготовлены образцы в форме параллелепипедов размером 100×100×15 мм из сухих строительных смесей, рецептурно-технологические параметры выдерживали аналогичными гидроизоляционным штукатурным слоям бассейна.

1. Через 7 суток нормального твердения на поверхность образцов наносили промежуточный слой грунтовки или обмазки и выдерживали 1 сутки, устанавливали отцентрованную металлическую обечайку 50×50×15 мм, изготавливали состав, аналогичный основе и шпателем заполняли обечайку, выдерживали

в нормальных условиях (температура -20 ± 2 °С, влажность 65 ± 5 %) 7 суток; затем наклеивали на поверхность металлический штамп, используя эпоксидный клей марки ЭД-20 с традиционным отвердителем – полиэтиленполиамином (ПЭПА) в пропорции 9 : 1; дополнительно выдерживали в нормальных условиях 1 сутки для отверждения клея. На разрывной машине УМЭ-10М определяли предел прочности на отрыв, как среднее арифметическое по пяти экспериментальным результатам.

2. Изготовление образцов производилось аналогично 1, но промежуточный слой не наносился, а обечайка заполнялась экспериментальными составами с добавлением в воду затвердения фталоцианинового пигмента-красителя и исследуемых добавок № 1 – 8 (см. табл. № 1) в концентрациях 0,1 – 0,5 масс. % с шагом 0,1 масс. % (от массовой концентрации портландцемента в сухой строительной смеси).

Кроме специальной методики определения прочности на отрыв $\sigma_{от}$ применяли методы определения водопоглощения (W) и предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ на образцах экспериментальных составов в форме кубиков размером 20×20×20 мм [20]. Визуально производилась оценка способности удерживаться на поверхности экспериментальных образцов капли воды, наносимой с высоты 10 мм из стеклянного капилляра с внутренним диаметром 2,0 мм.

По результатам испытаний установлено, что добавки триполифосфата натрия, буры, сахарной патоки для всех исследуемых концентраций, а добавки ЛСТ и СДБ с концентрацией 0,3 – 0,5 масс. % способствовали разрыхлению микроструктуры экспериментальных образцов, их поверхность была гидрофильной на 3 сутки твердения и впитывала каплю воды практически мгновенно, а предел прочности при сжатии находился в интервале 12 – 20 МПа, т.е. близко установленному нижнему пределу [2]. Добавка сернокислого аммония (СА) при концентрациях 0,3 – 0,5 масс. % вызывала визуально наблюдаемый эффект расслоения состава в момент нанесения – образовывались области с разным оттенком красителя, однако в затвердевших образцах разнотонность не сохранялась. По указанным причинам отмеченные добавки в указанных концентрациях при дальнейших исследованиях были исключены. Другие типы добавок обеспечивали желаемый результат в малых концентрациях 0,1 – 0,2 масс. %. Результаты исследований обобщены и представлены в табл. 1.

Наиболее низкие значения свойств (см. табл. 1) имеет композиция с добавкой ГФН. Введение добавки ПВА обеспечивает высокую адгезию композиции к гидрофобной поверхности образца-основы, что следует из максимальных значений $\sigma_{от}$. Одновременно наблюдается увеличение предела прочности при сжатии затвердевшей композиции (выше, чем фиксируется у основы) и значительно возрастает водопоглощение. Эти неоднозначные показатели свойств композиции можно согласовать за счет снижения концентрации ПВА до 0,05 масс. %, что дает возможность модифицировать сухую строительную

смесь введением в ее состав редуцируемых полимерных порошков не только винилацетатного, но и других типов, в частности гомо- или сополимеров: винилацетат-этилен, винилацетат-акрилат и т.п. [5]. Добавки ЛСТ и СДБ в концентрациях 0,1 – 0,2 масс. % могут применяться для решения поставленных задач путем добавления в воду затвердения непосредственно на рабочем объекте, а также могут рекомендоваться для модифицирования состава сухих строительных смесей. Добавка сульфата аммония в концентрации 0,1 масс. % наиболее рациональна и позволяет разрабатывать композиции для декоративно-гидроизоляционных штукатурок, в частности, с применением пигментов-красителей фталоцианинового типа.

Таблица 1 – Результаты исследований

Тип образца	№	Состав композиции	W, %	$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{от}$, МПа
основа	1	ССС + H ₂ O	0,1	45	-
основа – основа с красителем и добавкой	2	СДБ 0,1 масс. %	0,3	39	2,38
	3	СДБ 0,2 масс. %	0,2	38	2,59
	4	ЛСТ 0,1 масс. %	0,3	38	2,65
	5	ЛСТ 0,2 масс. %	0,2	40	2,68
	6	СА 0,1 масс. %	0,1	40	3,11
	7	СА 0,2 масс. %	0,2	35	3,02
	8	ГФН 0,1 масс. %	1,1	35	1,75
	9	ГФН 0,2 масс. %	0,8	37	2,57
	10	ПВА 0,1 масс. %	0,3	49	3,24
11	ПВА 0,2 масс. %	0,4	53	3,37	
основа – промежуточный слой – основа	12	промежуточный слой из портландцемента + 10 % ПВА	—	—	2,52
	13	промежуточный слой из Ceresit СТ-17	—	—	0,82
	14	промежуточный слой из Ceresit СТ-64	—	—	2,38

Примечание: значения W и $\sigma_{сж}$ для составов № 2 – 11 определены на образцах «основа с красителем и добавкой»

Среди композиций, испытанных для нанесения на гидрофобную поверхность образца гидроизоляционной штукатурки, грунтовка глубокого проникновения Ceresit СТ-17 не обеспечила высокого показателя $\sigma_{от}$, а значит адгезии (см. табл. № 1). Вместе с тем, простая в изготовлении композиция портландцемента с ПВА имеет хорошую адгезию к штукатурным слоям из исследуемой сухой строительной смеси и допускает как окрашивание введением пигментов-красителей в состав самой композиции, так и окрашивание затвердевшего слоя из этой композиции различными типами красителей, применяемых для декорирования штукатурок на основе портландцемента. Готовая акриловая композиция Ceresit СТ-64 имеет широкую гамму цветов и оттенков, а значение $\sigma_{от}$ (см. табл. 1) свидетельствует о возможности ее применения для декорирования

гидроизоляционных слоев на основе исследуемой сухой строительной смеси вне зависимости от сроков их нанесения и твердения.

Вывод. Развитие отечественного производства строительных материалов происходит в направлении создания новых конкурентоспособных сухих строительных смесей полифункционального и декоративного назначения, в том числе для выполнения жесткой гидроизоляционной штукатурки бетонных резервуаров, допускающих введение красителей-пигментов либо непосредственно в состав самой смеси, либо в специальную композицию для выполнения декоративного покровного слоя. Конкурентоспособность такой сухой строительной смеси обеспечивается инновационным решением по пластификации, уплотнению и гидрофобизации при гидратационном твердении портландцементной композиции за счет введения в ее состав в малых концентрациях недорогих и недефицитных добавок, в частности, нитрата кальция. Для расширения области применения таких гидроизоляционных композиций возможно введение пигментов-красителей с одновременным присутствием модифицирующих добавок, в частности, сернокислого аммония, СДБ или ЛСТ (в количестве до 0,2 масс. %) или редуцируемых порошков винил-ацетатного типа (до 0,005 – 0,1 масс. % от массы цемента). Декорирование жесткой гидроизоляционной штукатурки, выполненной на основе базовой сухой строительной смеси, допускает применение готовых композиций, присутствующих на рынке строительных материалов Украины (например, Ceresit СТ-64).

Список литературы

1. Основи виробництва стінових та оздоблювальних матеріалів / Р.Ф. Рунова, В.І. Гоц, О.Г. Гелеверя [та інш.]. – К.: Основа, 2017. – 528 с.
2. Гідроізоляційні цементні композити проникної дії / А.А. Плугін, Т.О. Костюк, О.Ю. Порошин [та інш.]. – Х.: Колегіум, 2018. – 268 с.
3. Ресурсоощадюча технологія гідроізоляційної композиції для бетонних будівельних конструкцій та споруд / С.М. Логвінков, В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова [и др.] // Техніка і технологія силікатів. – 2015. – Т. 22, № 3. – С. 24-30.
4. Большаков Э.Л. Сухие смеси для гидроизоляционных работ // Э.Л. Большаков // Строительные материалы. – 1999. – № 3. – С. 28-29.
5. Рунова Р.Ф. Технологія модифікованих будівельних розчинів / Р.Ф. Рунова, Ю.Л. Носовський. – К.: КНУБА, 2007. – 256 с.
6. Фадеев А.Б. Гидроизоляция подземных частей зданий и сооружений / А.Б. Фадеев. – СПб: СПбГАСУ, 2008. – 53 с.
7. Пат. 43448 Україна, МПК С04В 28/00, С04В 14/06 (2006.01). Гідроізоляційна композиція / С.М. Логвінков, В.М. Тарасенко, О.Р. Духовний; заявники та патентовласники С.М. Логвінков, В.М. Тарасенко, О.Р. Духовний. – № 98126820; заявл. 23.12.1998; опубл. 17.12.2001, Бюл. № 11.
8. Пат. 93322 Україна, МПК С04В 41/65 (2006.01), С04В 103/65 (2006.01), С04В 24/00, С04В 14/00, С04В 28/00. Мінеральна суміш, що самоущільнюється, для гідроізоляційного покриття / Т.О. Костюк, М.Г. Салія, Д.А. Бондаренко, Ю.М. Ізбаш; заявник та патентовласник ХДТУБА. – № а201000925; заявл. 29.01.2009; опубл. 25.01.2011, Бюл. № 2.
9. Патент 57543 Україна, МПК С04В 24/00. Суха будівельна суміш для ремонтних робіт / Т.О. Костюк, О.Г. Вандаловський, М.Г. Салія, Д.А. Бондаренко; заявник та патентовласник

- ХДТУБА. – № u201003285; заявл. 22.03.2010; опубл. 10.03.2011, Бюл. № 5.
10. Афанасьев Н.Ф. Добавки в бетоны и растворы / Н.Ф. Афанасьев, М.К. Целуйко. – К. Будівельник, 1989. – 128 с.
 11. Ратинов В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.
 12. Ларионова З.М. Комплексные соли в цементном камне с химическими добавками / З.М. Ларионова, Л.Б. Никитина, О.С. Волков // Изв. АН СССР. Серия: Неорганические материалы. – 1966. – Т. 2. – № 3. – С. 560-567.
 13. Кучеряева Г.Д. Влияние добавок на основе хорошо растворимых солей кальция на структурно-механические свойства цементного камня и морозостойкость цементных материалов / Г.Д. Кучеряева, Т.И. Розенберг, В.Б. Ратинов // Новые эффективные виды цемента. – М.: Минстройматериалов СССР, 1981. – С. 110-113.
 14. Шумейко В.М. Цементвісні композиції з модифікуючими добавками для неформованих мас: автореф. дис. ... канд. техн. наук : спец. 05.17.11 / Віта Миколаївна Шумейко. – Харків: НТУ ХПІ, 2018. – 24 с.
 15. Электрокинетические и микроструктурные особенности гидратации портландцемента в присутствии добавок в воде затвердения / Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Логвинков С.М. [и др.] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2016. – № 35 (1207). – С. 14-24.
 16. Рекомендации по применению азотнокислого кальция при изготовлении железобетонных и бетонных конструкций // Донецкий ПромстройНИИпроект Госстроя СССР, 1976. – 21 с.
 17. Брейтман Э.Д. Исследование бетонов с комплексной добавкой НКМ, твердеющих при температурах ниже 0 °С: автореф. дисс. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Э.Д. Брейтман. – М.: МАДИ, 1970. – 18 с.
 18. Влияние добавки азотнокислого кальция на эмиссию аммиака из цементного камня / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Т.В. Школьников, В.Н. Шумейко // Зб. наук. праць Українського державного університету залізничного транспорту. – Х.: УкрДУЗТ, 2016. – С. 189-201.
 19. Kanchanason V. C-S-H Formation via Non-Classical Nucleation from an Amorphous Precursor and its Transformation to C-S-H Foils / V. Kanchanason, J. Plank // 20 International Baustofftagung. 12-14 September, 2018. – Tagungsbericht. – Band 1. – Weimar, Bundesrepublik, Deutschland. – Weimar, 2015. – S. 113-120.
 20. Теоретическое обоснование возможности образования нитридов железа при получении портландцементного клинкера / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, В.Н. Шумейко [и др.] // Новітні технології, обладнання та системи управління у будівництві: Колективна монографія / Під загальною ред. В.П. Сопова. – Харків: ХНУБА, 2016. – С. 34-41.
 - kompozyciya [Waterproofing composition]. Patent UA, no 43448, 2001.
 8. Kostyuk T.O., Saliya M.G., Bondarenko D.A., Izbash Yu.M. Mineralna sumish, shho samoushchilnyuyetsya, dlya gidroizolyacijnogo pokryttya [Mineral self-compacting mixture for waterproofing coating]. Patent UA, no 93322, 2011.
 9. Kostyuk T.O., Vandalovskiy O.G., Saliya M.G., Bondarenko D.A. Suha budivselna sumish dlya remontnyh robit [Dry construction mixture for repair work]. Patent UA, no 57543, 2011.
 10. Afanas'ev N.F., Celujko M.K. Dobavki v betony i rastvory [Concrete and mortar additives]. Kiev, Budivselnyk Publ., 1989, 128 p.
 11. Ratinov V.B., Rozenberg T.I. Dobavki v beton [Concrete additives]. Moscow, Strojizdat Publ., 1989, 188 p.
 12. Larionova Z.M., Nikitina L.B., Volkov O.S. Kompleksnye soli v cementnom kamne s himicheskimi dobavkami [Complex salts in cement stone with chemical additives]. Izv. AN SSSR. Seriya: Neorganicheskie materialy, 1966, vol. 2, no 3, pp. 560-567.
 13. Kucheryaeva G.D., Rozenberg T.I., Ratinov V.B. Vliyanie dobavok na osnove horosho rastvorimykh soley kal'ciya na strukturno-mekhanicheskie svoystva cementnogo kamnya i morozostojkost' cementnykh materialov [The effect of additives based on highly soluble calcium salts on the structural and mechanical properties of cement stone and frost resistance of cement materials]. Novyye effektivnye vidy cementa. Moscow, Publ. of Minstroymaterialov SSSR, 1981. pp. 110-113.
 14. Shumeiko V.M. Cementvmisni kompozyciji z modyfikuyuchymy dobavkamy dlya neformovanykh mas: avtoref. dys. na zdobuttya nauk. stupenya kand. tehn. nauk: spets. 05.17.11 "Tehnologiya tugoplavykh nemetalichnykh materialiv" [Cement-Containing Compositions with Modifying Additives for Unmolded Masses. Abstract of a thesis candidate eng. sci. diss. (Ph. D.) 05.17.11 "Technology of Refractory Nonmetallic materials"]. Kharkiv, 2018. 24 p.
 15. Shumejko V.N., Shabanova G.N., Logvinkov S.M., Korohodska A.N., Nagorniy A.O. Elektrokineticheskie i mikrostrukturne osobennosti gidratatsii portlandcementa v prisutstvii dobavok v vode zatverdnyaya [Electrokinetic and microstructure features of Portland-cement hydration in the presence of additives into the tempering water]. Visnik Nats. tekhn. un-ta "KhPI": zb. nauk. pr. Temat. vyp.: Khimiya, khimichna tehnologiya ta ekologiya [Bulletin of the National Technical University "KhPI": a collection of scientific papers. Thematic issue: Chemistry, chemical technology and ecology]. Kharkiv, NTU "KhPI" Publ., 2016, no 35 (1207), pp. 14-24.
 16. Rekomendacii po primeneniyu azotnokisllogo kal'ciya pri izgotovlenii zhelezobetonykh i betonnykh konstrukcij [Recommendations for the use of calcium nitrate in the manufacture of reinforced concrete and concrete structures]. Doneckij PromstrojNIIProekt Gosstroja SSSR Publ., 1976, 21 p.
 17. Breytman E.D. Issledovanie betonov s kompleksnoj dobavkoj NKM, tverdeyushchih pri temperaturah nizhe 0 °C: avtoref. dys. na zdobuttya nauk. stupenya kand. tehn. nauk: spets. 05.23.05 "Stroitelnye materialy i izdeliya" [Abstract of a thesis candidate eng. sci. diss. (Ph. D.) 05.23.05 "Building Materials and Products"]. Moscow, 1970. 18 p.
 18. Shabanova G.N., Logvinkov S.M., Shkol'nikova T.V., Shumejko V.N. Vliyanie dobavki azotnokisllogo kal'ciya na emissiyu ammiaka iz cementnogo kamnya. Zb. nauk. prac' Ukraïns'kogo derzhavnogo universitetu zaliznchnogo transportu [The effect of the addition of calcium nitrate on the emission of ammonia from cement stone. Collection of scientific works of the Ukrainian State University of Railway Transport]. Kharkiv, UkrDUZT Publ., 2016, pp. 189-201.
 19. Kanchanason V., Plank J. C-S-H Formation via Non-Classical Nucleation from an Amorphous Precursor and its Transformation to C-S-H Foils. 20 International Baustofftagung. Tagungsbericht, Band 1. Weimar, 2015, ss. 113-120.
 20. Shabanova G.N., Logvinkov S.M., Korohodska A.N., Khrystych E.V., Shumejko V.N. Teoreticheskoe obosnovanie vozmozhnosti obrazovaniya nitrinov zheleza pri poluchenii portlandcementnogo klinkera [Theoretical substantiation of the possibility of the formation of iron nitrides in obtaining Portland cement clinker]. Novitni tekhnologii, obladnannya ta sistemi upravlinnya u budivnictvi: Kolektivna monografiya [Newest technologies, equipment and management systems in construction: Collective monograph] (Ed. V.P. Sopov). Kharkov, HNUBA Publ., 2016, pp. 34-41.

Надійшла (received) 28.08.19.

References (transliterated)

1. Runova R.F., Gocz V.I., Gelevera O.G., Konstantynovskiy O.P., Nosovskiy Yu.L., Pipa V.V. Osnovy vyrobnyctva stinovyh ta ozdobyvalnykh materialiv [Fundamentals of the wall and finishing materials]. Kyiv, Osnova Publ., 2017, 528 p.
2. Plugin A.A., Kostyuk T.O., Poroshyn O.Yu. Gidroizolyacijni cementni kompozityi pronynknoyi diyi [Hydro-insulating cement composites of penetrating action]. Kharkiv, Kolegium Publ., 2018. – 268 p.
3. Logvinkov S.M., Shumejko V.N., Shabanova G.N., Tsapko N.S., Ivashura A.A., Kobzin V.G., Borisenko O.N. Resursoberegayushchaya tekhnologiya gidroizolyacijnoy kompozicii dlya betonnyh stroitel'nykh konstrukcij i sooruzhenij [Resource-saving technology of waterproofing composition for concrete constructions and buildings]. *Technique and Technology of Silicates*. 2015, vol. 22, no 3, pp. 24-30.
4. Bol'shakov E.L. Suhie smesi dlya gidroizolyacijnykh rabot [Dry mixes for waterproofing works]. *Construction Materials*. 1999, no 3, pp. 28-29.
5. Runova R.F., Nosovskiy Yu.L. Tehnologiya modyfikovanykh budivselnykh rozchyniv [Technology of modified building mortars]. Kyiv, KNUBA Publ., 2007, 256 p.
6. Fadeev A.B. Gidroizolyaciya podzemnykh chastej zdanij i sooruzhenij [Waterproofing of underground parts of buildings and constructions]. St. Petersburg, SPbGASU Publ., 2008, 53 p.
7. Logvinkov S.M., Tarasenko V.M., Duxovnyj O.R. Gidroizolyacijna

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Логвінков Сергій Михайлович (*Логвинков Сергей Михайлович, Logvinkov Sergii*) – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, Харківський національний економічний університет ім. Семена Кузнеця, професор кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності; м. Харків, Україна; e-mail: Sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua

Шабанова Галина Миколаївна (*Шабанова Галина Николаевна, Shabanova Halyna*) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7204-940X>; e-mail: gala-shabanova@ukr.net .

Кобзін Володимир Григорович (*Кобзин Владимир Григорьевич, Kobzyn Volodymyr*) – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний економічний університет ім. Семена Кузнеця, доцент кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності; м. Харків, Україна; e-mail: tebgd@hneu.edu.ua

Корогодська Алла Миколаївна (*Корогодская Алла Николаевна, Korohodska Alla Nikolaevna*) – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1534-2180>; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net

Шумейко Віта Миколаївна (*Шумейко Вита Николаевна, Shumejko Vita*) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0567-0946>; e-mail: shum-vita@ukr.net

Фішер Ханс-Бертрам (*Фишер Ханс-Бертрам, Fischer Hans-Bertram*) – доктор інженерії, Веймарський будівельний університет, професор Інституту будівельних матеріалів ім. Ф.-А. Фінгера; м. Веймар, Німеччина; e-mail: hans-bertram.fischer@uni-weimar.de.

В. Б. ДІСТАНОВ, Л. С. МИРОНЕНКО, Т. В. ФАЛАЛЄЄВА, А. А. ПОРОДНОВ, Є. А. ГОЛУБЕНКО

ГІДРАЗОНІ І ФОРМАЗАНИ – ДОСЛІДЖЕННЯ І ТЕХНОЛОГІЯ

Вірусні інфекції — це постійна проблема здоров'я людства. Зростаюча небезпека вірусних інфекцій породжує необхідність пошуку нових протівірусних препаратів, які не є токсичними для людини. Створення безпечних та ефективних протівірусних препаратів складне, оскільки віруси використовують клітини хазяїна для реплікації. Більш того, основна складність розробки вакцин та протівірусних препаратів пов'язана з варіацією вірусу. Одна з тенденцій синтезу нових похідних вже існуючих протівірусних препаратів орієнтована на створення нового, більш ефективного препарату. Стаття присвячена синтезу та дослідженню гідразонів і формазанів – потенційних протівірусних препаратів. Було досліджено вплив електронної природи замісників і їх місцезнаходження в альдегідній частині молекули формазанів на їхню біологічну активність. Вивчений вплив цих факторів на умови протікання реакції при одержанні гідразонів (температурний режим, рН середовища, час реакції). На підставі цих даних були удосконалені методики отримання гідразонів і формазанів. З використанням програми PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances), проведено розрахунок біологічної активності синтезованих формазанів, який показав, що ці сполуки ефективні проти ряду культур (*P.aeruginosa*, *E.coli*, *S.aureus*, *B.subtilis*, *C.albicans*). Доведена можливість використання синтезованих формазанів у якості біологічно активних речовин, які по своїм характеристикам не поступаються закордонним аналогам. Розроблені принципові і технологічні схеми отримання гідразонів і формазанів при їхньому можливому впровадженні в промислове виробництво. Результати досліджень показали перспективність пошуку нових продуктів в цьому ряду сполук для подальшої рекомендації найбільш ефективної похідної в медичних дослідженнях.

Ключові слова: гідразони, формазани; біологічна активність; протівірусні препарати; програма PASS; арилідіазоній хлорид; азосполучення; діазотування.

В. Б. ДІСТАНОВ, Л. С. МИРОНЕНКО, Т. В. ФАЛАЛЄЄВА, А. А. ПОРОДНОВ, Є. А. ГОЛУБЕНКО

ГІДРАЗОНІ І ФОРМАЗАНИ – ДОСЛІДЖЕННЯ І ТЕХНОЛОГІЯ

Вирусные инфекции – это постоянная проблема здоровья человечества. Растущая опасность вирусных инфекций порождает необходимость поиска новых противовирусных препаратов, которые не являются токсичными для человека. Создание безопасных и эффективных противовирусных препаратов сложное, поскольку вирусы используют клетки хозяина для репликации. Более того, основная сложность разработки вакцин и противовирусных препаратов связана с вариацией вируса. Одна из тенденций синтеза новых производных уже существующих противовирусных препаратов ориентирована на создание нового, более эффективного препарата. Статья посвящена синтезу и исследованию гидразонов и формазанов – потенциальных противовирусных препаратов. Исследовано влияние электронной природы заместителей и их местонахождение в альдегидной части молекулы формазанов на их биологическую активность. Изучено влияние этих факторов на условия протекания реакции при получении гидразонов (температурный режим, рН среды, время реакции). На основании этих данных усовершенствованы методики получения гидразонов и формазанов. С использованием программы PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances), проведен расчет биологической активности синтезированных формазанов, который показал, что эти соединения эффективны против ряда культур (*P.aeruginosa*, *E.coli*, *S.aureus*, *B.subtilis*, *C.albicans*). Доказана возможность использования синтезированных формазанов в качестве биологически активных веществ, которые по своим характеристикам не уступают зарубежным аналогам. Разработаны принципиальные и технологические схемы получения гидразонов и формазанов при их возможном внедрении в промышленное производство. Результаты исследований показали перспективность поиска новых продуктов в этом ряду соединений для дальнейшей рекомендации наиболее эффективного производного в медицинских исследованиях.

Ключевые слова: гидразоны; формазаны; биологическая активность; противовирусные препараты; программа PASS; арилидiazоний хлорид; азосочетание; диазотирование.

V. B. DISTANOV, L. S. MYRONENKO, T. V. FALALEEVA, A. A. PORODNOV, E. A. GOLUBENKO

HYDRAZONES AND FORMAZANS - INVESTIGATION AND TECHNOLOGY

Viral infections are a constant human health problem. The growing danger of viral infections necessitates the search for new antiviral drugs that are not toxic to humans. Creating safe and effective antiviral drugs is difficult because viruses use host cells for replication. Moreover, main difficulty in developing vaccines and antiviral drugs is related to virus variation. One of the trends in the synthesis of new derivatives of existing antiviral drugs is focused on creating a new, more effective drug. This paper is devoted to the synthesis and research of hydrazones and formazans – potential antiviral drugs. Viral infections are a permanent problem of human health. Growing danger of viral infections gives rise to the need to find new antiviral drugs that are not toxic to humans. Creating safe and effective antiviral drugs is complicated as viruses use host cells for replication. Moreover, the basic complexity of vaccines and antiviral drugs development is associated with the virus variation. One of the trends in synthesis of new derivatives of existing viricides is focused on the creation of a new, more effective drug. Influence of electronic nature and location of substituents in aldehyde part of formazan molecule on their biological activity was studied. Influence of these factors on the reaction conditions during of hydrazones obtaining (temperature, pH, reaction time) was investigated. Based on these data, methods for preparing hydrazones and formazans have been improved. Using the PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) program, it was made a calculation of biological activity synthesized formazans, which showed that these compounds are effective against a number of cultures (*P.aeruginosa*, *E.coli*, *S.aureus*, *B.subtilis*, *C.albicans*). Possibility of using synthesized formazans as biologically active substances, which by their characteristics are not inferior to foreign analogues, has been proved. Principle circuits and manufacturing schemes have been developed for hydrazones and formazans obtaining with their possible introduction into industrial production. Research results showed the promise of finding new products in this series of compounds for further recommendation of the most effective derivative in medical research.

Keywords: hydrazones; formazans; biological activity; antiviral drugs; program PASS; aryldiazonium chloride; azocoupling; diazotization.

Вступ. Вірусні інфекції – це постійна проблема здоров'я людства. Зростаюча небезпека вірусних інфекцій породжує необхідність пошуку нових противірусних препаратів, які не є токсичними для людини. Створення безпечних та ефективних проти-вірусних препаратів складне, оскільки віруси використовують клітини хазяїна для реплікації. Більш того, основна складність розробки вакцин та противірусних препаратів пов'язана з варіацією вірусу. Одна з тенденцій синтезу нових похідних вже існуючих противірусних препаратів орієнтована на створення нового, більш ефективного препарату.

Постановка проблеми. Цікавим об'єктом синтезу є формазани – клас органічних речовин з різноманітною біологічною активністю, в молекулах яких є азогідразонна група.

Біологічне і промислове застосування формазанів починається від використання їх в якості аналітичних реагентів та барвників, і закінчується, насамперед цікавим для нас, застосуванням у фармакології. Вони знайшли широке практичне використання як барвники, індикатори окисно-відновних реакцій та інше. У медицині формазани використовуються за рахунок їх антиоксидантних, противірусних, протимікробних, обезболюючих, анти-гельмінтних та інших властивостей [1-6].

Важливою перевагою в синтезі формазанів є достатньо легкі та дешеві способи їх отримання, доступність вихідних речовин і швидкість процесів синтезу.

Мета і задачі досліджень. Метою даної роботи є синтез гідразонів і формазанів з замісниками різної природи в альдегідній частині молекули, дослідження впливу замісників на протікання реакції при отриманні гідразонів, вивчення біологічної активності синтезованих формазанів. Розробка принципової і технологічної схем їх виробництва при промисловому впровадженні.

Для досягнення заданої мети поставлено наступні задачі:

- синтезувати похідні гідразонів і формазанів з замісниками різної електронної природи;
- дослідити вплив замісників на течію реакції;
- визначити противірусну активність синтезованих формазанів;
- розробити принципові і технологічні схеми отримання гідразонів і формазанів при її можливому впровадженню в виробництво.

Викладення основного матеріалу досліджень. Актуальною проблемою на даний час є розробка нових лікарських препаратів і біологічно активних речовин, які можуть поліпшити стан здоров'я людини. Тим більше, що останні дослідження вчених з використанням штучного інтелекту виявили майже 6000 нових вірусів.

Окрім цього австралійські вчені знайшли у безхребетних 1445 раніше невідомих вірусів, в тому числі смертельно небезпечних [7].

А наскільки вони небезпечні? Яку шкоду вони можуть принести? Відповіді на даний час не має.

Для цього треба бути завжди готовим. В цьому полягає задача дослідників.

Багато яких класів органічних сполук мають неабияку біологічну активність. І одним з класів органічних сполук, які можуть допомогти вирішенню цього питання є формазани.

Багато досліджень присвячено дії формазанів на грампозитивні (*B. subtilis*, *M. luteus*, *B. sphaericus*, *S. aureus*) та грамнегативні (*C. violaceum*, *K. aerogenes*, *P. aeruginosa*, *E. coli*, *K. pneumoniae*, *S. Paratyphi A*) організми у порівнянні зі стандартними антибактеріальними агентами, як пеніцилін та стрептоміцин при однакових умовах порівняння [8-12].

Вірусні інфекції – це постійна проблема здоров'я людства. Зростаюча небезпека вірусних інфекцій породжує необхідність пошуку нових противірусних препаратів, які не є токсичними для людини. Створення безпечних та ефективних противірусних препаратів складне, оскільки віруси використовують клітини хазяїна для реплікації. Більш того, основна складність розробки вакцин та противірусних препаратів пов'язана з варіацією вірусу, його мутагенністю та призвичаюватися до антибіотиків тощо.

Однак гостро стоїть проблема лікування людини після хірургічних втручань або після опікових травм. Перепоною цього є деякі бактерії, які заважають загоюванню поранених місць та не дають можливості скорішого одужання людини.

Як показали попередні дослідження [8-12], деякі формазани являються перспективними для боротьби з наступними культурами: *P. Aeruge-nosa*, *E. coli*, *S. aureus*, *B. subtilis*, *C. albicans*.

Реакція діазонієвих сполук з гідразонами альдегідів є основним способом отримання 1,3,5-тріарилзаміщених формазанів.

Але, слід відзначити, що будова вихідних продуктів, наявність замісників, які можуть впливати на протікання реакції за рахунок просторової дії або утворення внутрішньомолекулярних зв'язків (ВМЗ) завжди повинні враховуватися при розробці методики отримання нових похідних в будь якому класі органічних сполук. Ці фактори були нами враховані при визначенні і розробці методик як гідразонів, так і формазанів.

Дійсно, при використанні альдегідів, з замісниками в о-положенні, вихід кінцевих продуктів значно менший. Для підвищення виходу були потрібні більш жорсткі умови (підвищена температура, тривалість процесу). Як показали наші попередні дослідження [13-17], електронна природа замісників в будь якій частині молекули суттєво впливає на властивості синтезованих речовин. На цьому етапі роботи ми зосередились на вивченні впливу природи замісників, які знаходяться в альдегідній частині молекули. Тому більша частина роботи була присвячена синтезу різноманітних гідразонів бензальдегіду. При цьому використовувались як похідні бензальдегіду, так і гетерильні альдегіди. На підставі синтезованих гідразонів було синтезовано декілька формазанів.

Повнота проходження реакції та чистота продуктів контролювалась методом тонкошарової хроматографії на пластинках «Silufol» (елюент –діоксан), а також підтверджена даними високоефективної

рідинної хроматографії на хроматографі LC 5000 дані наведені на прикладі 2,4-диніт-рофенілгідразону 4-піридинкарбальдегіду (див. рис. 1).

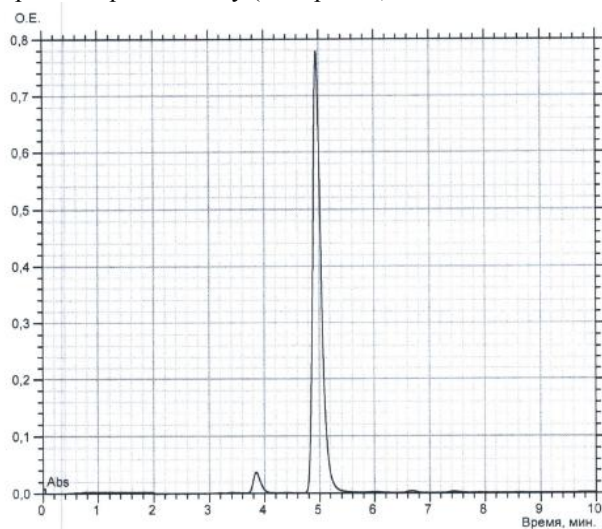


Рисунок 1 – Хроматограма 2,4-динітрофенілгідразону 4-піридинкарбальдегіду

Для підтвердження структури синтезованих гідразонів і формазанів на спектрофотометрі Specord M-40 були виміряні їх спектри поглинання в етанолі (див. рис. 2), який вважається еталоном при підтвердженні будови отриманої сполуки. Максимуми поглинання гідразонів знаходяться в області 340-350 нм. В той же час довгохвильова полоса поглинання у відповідних формазанів зміщується на 60-70 нм в довгохвильову область спектру. При цьому спостерігається зменшення інтенсивності поглинання.

На рис. 2 наведені спектри поглинання гідразону і відповідного формазану, отриманого з використанням метоксибензальдегіду.

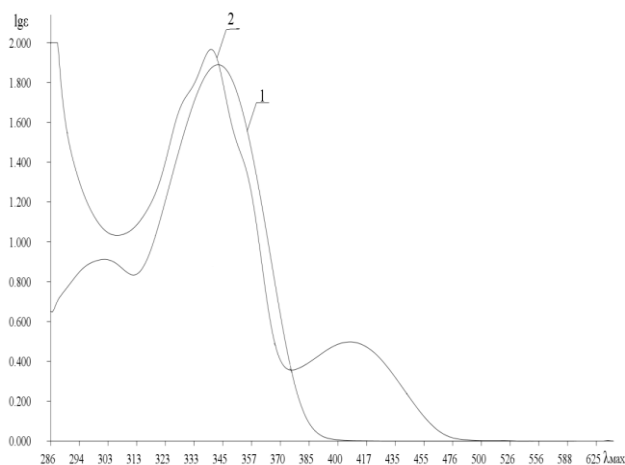


Рисунок 2 – Спектри поглинання 2,4-динітро-фенілгідразону 4-метоксибензальдегіду (1), 1-(5-сульфонафтил)-3-(4-метоксифеніл)-5-(2,4-динітрофеніл)фенілформазану (2) в етанолі

Як видно з рисунку довгохвильова частина спектру поглинання гідразону одногорба. А це є ще одним підтвердженням того, що отримана речовина є

достатньо чистою. В той же час у спектрі формазану з'являється більш довгохвильова полоса з максимумом 415 нм. Цей ефект пов'язаний зі збільшенням хромофорної системи молекули, а також з утворенням крос-спряженої системи. А це, в свою чергу, призводить до поглиблення кольору барвника.

Будова отриманих сполук підтверджується даними елементного аналізу на Нітроген за методом Дюма-Прегдтля (див. табл. 1, 2).

Так як з літературних джерел відомо, що і гідразони і формазани мають широкий спектр біологічної активності [1-4], ми визначили можливу біологічну активність синтезованих сполук. Програма, яка використана в нашій роботі, дозволяє прогнозувати велику кількість ймовірних видів біологічної активності речовини на основі її структурної формули з використанням єдиного опису хімічної структури і універсального математичного алгоритму встановлення залежностей «структура-активність». Програма носить назву PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances), а її сучасна версія прогнозує 6825 видів біологічної активності за структурною формулою хімічної речовини, включаючи основні і побічні фармакологічні ефекти, механізми дії, мутагенність, канцерогенність, тератогенність і ембріотоксичність [18-21].

Середня точність прогнозу за допомогою програми PASS C&T (текучий контроль з черговим виключенням по одній сполуки з ряду, який досліджується) складає 84 %.

Оцінка біологічної активності в PASS C&T має вид значень (так/ні). Результати прогнозу, які наведені (див. табл. 3-6), окрім назви активності вміщують оцінку можливості присутності (P_a) будь якої активності.

Метою нашого дослідження є пошук базових структур для лікарських засобів, які представляють собою елементи новини і мають необхідні показники селективності, для яких $P_a > 0.3$.

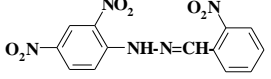
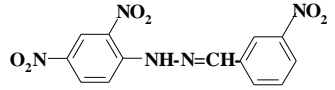
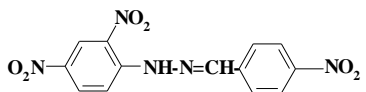
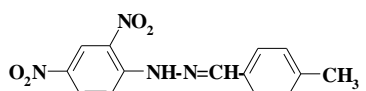
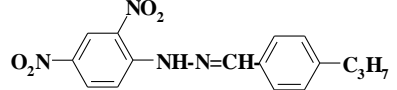
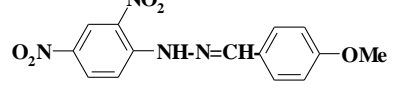
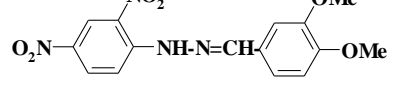
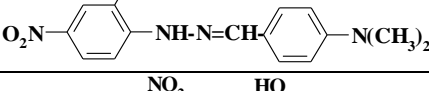
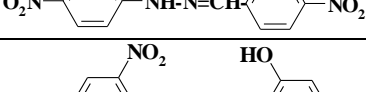
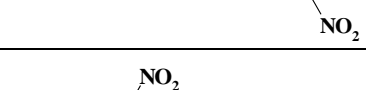
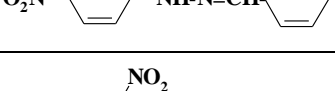
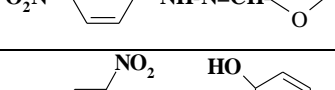
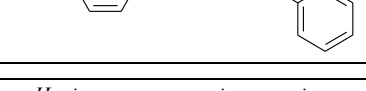
Як можна побачити з наведених таблиць 3-6, запропоновані сполуки можуть мати багато різноманітну активність. Окрім того ці формазани також мають противірусну і антибактеріальну активність.

Синтезовані похідні формазанів розглядаються нами як потенційні біологічно активні речовини.

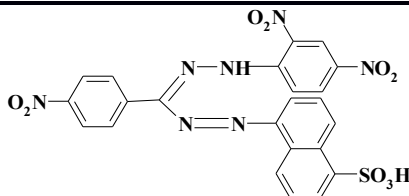
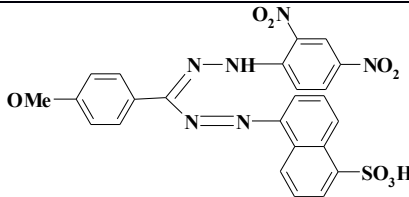
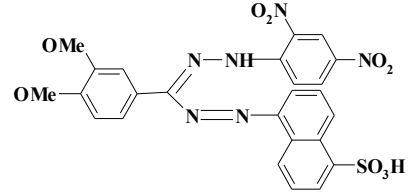
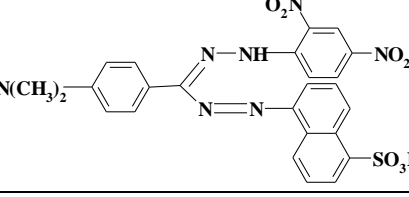
Біологічно активні речовини (БАР) – це сполуки, які внаслідок своїх фізико-хімічних властивостей мають певну специфічну активність і виконують, змінюють або впливають на каталітичну, енергетичну, пластичну, регуляторну або інші функції в організмі. За одиницю біологічної активності хімічної речовини приймають мінімальну кількість цієї речовини, здатної пригнічувати розвиток чи затримувати ріст певного числа клітин, тканин стандартного штаму (біотесту в одиниці поживного середовища).

В таблиці 7 наведені дані з досліджень антимікробної дії синтезованих нами сполук.

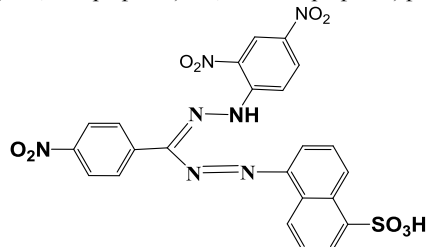
Таблиця 1 – Вихід, температури плавлення та дані елементного аналізу синтезованих гідразонів

Сполука	Вихід, %	T _{пл.} , °C	Елементний аналіз			
			Знайдено N, %	Брутто-формула	Вираховано N, %	Колір гідразону
	88.5	251-252	21.07 21.03	C ₁₃ H ₉ N ₅ O ₆	21.14	помаранч.
	86.1	190-191	21.01 20.97	C ₁₃ H ₉ N ₅ O ₆	21.14	помаранч.
	93.3	310-311	21.18 21.05	C ₁₃ H ₉ N ₅ O ₆	21.14	жовтий
	83.3	240-242	18.50 18.47	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₄	18.66	корич.
	78.4	237-238	16.93 16.98	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₄	17.07	помаранч.
	93.2	251-253	17.48 17.57	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₅	17.70	червоний
	66.6	260-261	16.07 16.11	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₆	16.18	бордо
	79.3	237-238	21.17 21.14	C ₁₅ H ₁₅ N ₅ O ₄	21.28	чорний
	86.9	327-329	20.01 20.09	C ₁₃ H ₉ N ₅ O ₇	20.17	помаранч.
	85.7	315-316	20.27 20.18	C ₁₃ H ₉ N ₅ O ₇	20.17	помаранч.
	76.1	189-191	24.21 24.31	C ₁₂ H ₉ N ₅ O ₄	24.4	помаранч.
	93.3	199-200	20.16 20.21	C ₁₁ H ₉ N ₄ O ₅	20.27	бордо
	93.1	301-302	15.87 15.89	C ₁₇ H ₁₂ N ₄ O ₅	15.95	помаранч.

Таблиця 2 – Вихід, температури плавлення та дані елементного аналізу синтезованих формазанів

Сполука	Вихід, %	T _{пл} , °C	Елементний аналіз		
			Знайдено N, %	Брутто-формула	Вираховано N, %
	80	220-222	19.49 19.47	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O ₄	19.58
	76	235-237	18.39 18.44	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O ₅	18.54
	75	257-259	11.27 11.29	C ₂₃ H ₁₆ N ₆ SO ₇	11.38
	71	273-275	10.93 10.87	C ₂₃ H ₁₆ N ₆ SO ₈	11.02

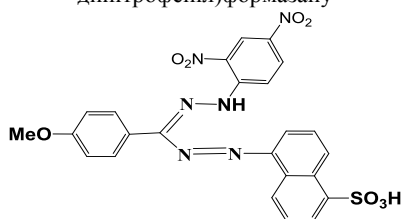
Таблиця 3 – Розрахована біологічна активність 1-(5сульфо-нафтил)-3-(4-нітрофеніл)-5-(2,4-динітрофеніл)формазану



P _a	P _i	Активність
0.907	0.002	інгібітор γ-гуанідинобутиральдегід дегідрогенази
0.881	0.002	інгібітор амінобутиральдегід дегідрогенази
0.844	0.004	інгібітор гліцеринового ефіру монооксигенази
0.840	0.007	інгібітор арилацетонітрилази
0.789	0.007	інгібітор бісфосфогліцерат фосфатази
0.768	0.003	інгібітор алкоголь О-ацетилтрансферази
0.730	0.002	антигеморагічний (кровоспинний)
0.679	0.007	хвороблива чутливість очей, неактивний
0.695	0.031	інгібітор бензоат-кофермент А лігази
0.676	0.015	інгібітор супероксиддисмутази
0.642	0.001	інгібітор азобензен редуктази

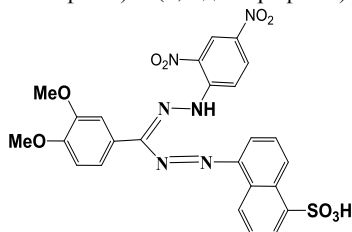
0.638	0.032	ГСТ А субстрат
0.606	0.005	інгібітор манозил-глікопротеїн ендо-β-N-ацетилглюкозамінідази
0.600	0.011	інгібітор S-формілглютаціон гідролази
0.585	0.003	інгібітор 1,2-α-L-фукосідази
0.583	0.009	інгібітор саліцилат 1-монооксигенази
0.575	0.005	інгібітор гліцин-тРНК лігази
0.584	0.015	інгібітор полі(α-L-гулуранат)ліази
0.537	0.013	подразнення шкіри, інертний
0.561	0.039	стимулятор агрегації тромбоцитів
0.517	0.004	протівовірусний (епідемічний грип, інфлюєнца А)
0.521	0.009	протівопротозойний (амеба)
0.518	0.011	протитуберкульозний
0.500	0.003	інгібітор малеат ізомерази
0.501	0.004	інгібітор метилглутамат дегідрогенази
0.445	0.040	енхансер експресії 3-гідрокси-3-метилглутарил-КоА синтази 2
0.463	0.068	терапія клітин у стані злякисного переродження, передракових
0.428	0.033	протівомікобактеріальний
0.494	0.102	інгібітор глікозилфосфотиділінозітол фосфоліпази D
0.391	0.003	інгібітор 5-аміноімідазол-4-карбоксамід рибонуклеотид трансформулази
0.507	0.132	защитное приспособление, относящееся к слизистой оболочке
0.392	0.025	інгібітор PfA-M1 амінопептидази
0.442	0.080	протівовірусний (пикорнавірус)
0.369	0.008	інгібітор фосфогліцерат мутази

Таблиця 4 – Розрахована біологічна активність 1-(5-сульфонафтил)-3-(4-метоксибеніл)-5-(2,4-динітрофеніл)формазау



Pa	Pi	Активність
0.796	0.005	інгібітор монооксигенази гліцеринового ефіру
0.776	0.004	інгібітор амінобутиральдегід дегідрогенази
0.773	0.005	інгібітор γ -гуанідінобутиральдегід дегідрогенази
0.717	0.004	інгібітор алкоголь О-ацетилтрансферази
0.674	0.008	хвороблива чутливість очей, неактивний
0.583	0.001	інгібітор азобензен редуктази
0.534	0.004	інгібітор 1,2- α -L-фукосідази
0.524	0.007	інгібітор гліцин-тРНК лігази
0.508	0.003	антигеморагічний (кровоспинний)
0.542	0.051	інгібітор бензоат-кофермент А лігази
0.533	0.042	терапія клітин у стані злякисного переродження, передракових
0.495	0.013	протитуберкульозний
0.464	0.019	подразнення шкіри, інертний
0.445	0.005	противовірусний (епідемічний грип, інфлюєнца А)
0.456	0.016	противопротозойний (амеба)
0.439	0.004	інгібітор малеат ізомерази
0.472	0.044	інгібітор супероксиддисмутази
0.433	0.031	противомікобактеріальний
0.335	0.070	противопротозойний (трипаносома)
0.350	0.159	противовірусний (пикорнавірус)

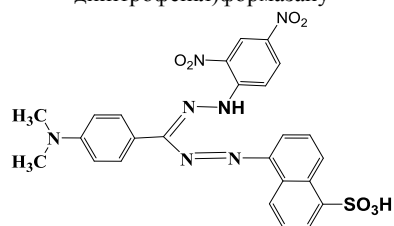
Таблиця 5 – Розрахована біологічна активність 1-(5-сульфонафтил)-3-(3,4-диметоксибеніл)-5-(2,4-динітрофеніл)формазау



Pa	Pi	Activity
0.780	0.006	інгібітор монооксигенази гліцеринового ефіру
0.754	0.004	інгібітор амінобутиральдегід дегідрогенази
0.738	0.005	інгібітор γ -гуанідінобутиральдегід дегідрогенази

0.710	0.005	інгібітор алкоголь О-ацетилтрансферази
0.709	0.005	хвороблива чутливість очей, неактивний
0.613	0.021	терапія клітин у стані злякисного переродження, передракових
0.575	0.001	інгібітор азобензен редуктази
0.549	0.008	інгібітор манноцил-глікопротеїн ендо- β -N-ацетилглюкозамінази
0.613	0.021	терапія клітин у стані злякисного переродження, передракових
0.575	0.001	інгібітор азобензен редуктази
0.561	0.028	інгібітор супероксиддисмутази
0.528	0.004	інгібітор 1,2- α -L-фукосідази
0.515	0.003	антигеморагічний (кровоспинний)
0.516	0.008	інгібітор гліцин-тРНК лігази
0.508	0.012	протитуберкульозний
0.502	0.015	подразнення шкіри, інертний
0.520	0.054	інгібітор бензоат-кофермент А лігази
0.432	0.004	інгібітор малеат ізомерази
0.431	0.006	противовірусний (епідемічний грип, інфлюєнца А)
0.442	0.029	противомікобактеріальний
0.430	0.020	противопротозойний (амеба)
0.410	0.007	інгібітор метилглутамат дегідрогенази
0.404	0.012	інгібітор коензим-В сульфетилтіо-трансферази
0.401	0.013	речовина-антагоніст лейкемії мієлоїдних клітин-1
0.404	0.021	антисептичний засіб
0.409	0.044	субстрат UGT2B12
0.401	0.053	підсилювач експресії 3-гідрокси-3-метилглутарил-КоА синтази 2

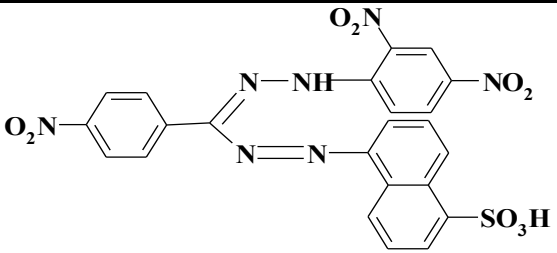
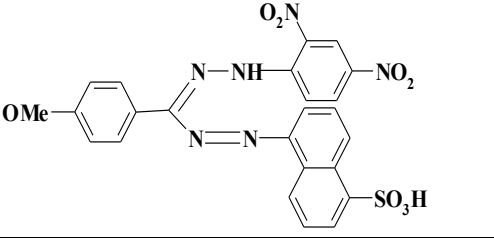
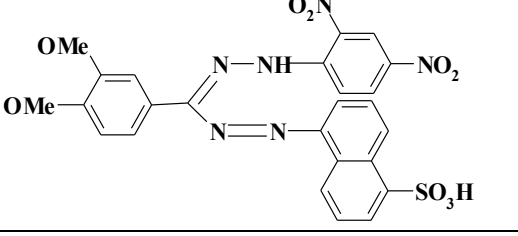
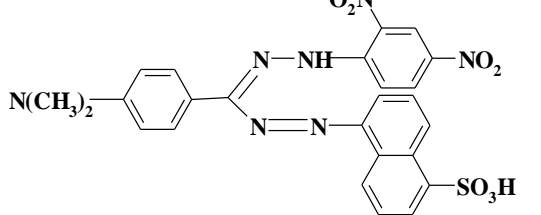
Таблиця 6 – Розрахована біологічна активність 1-(5-сульфонафтил)-3-(4-диметиламінобеніл)-5-(2,4-динітрофеніл)формазау



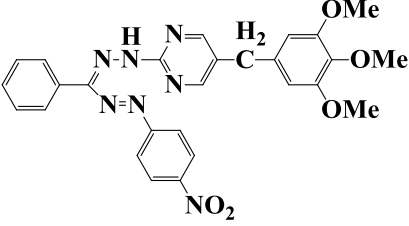
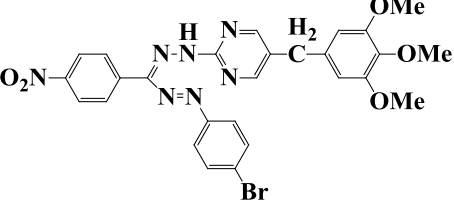
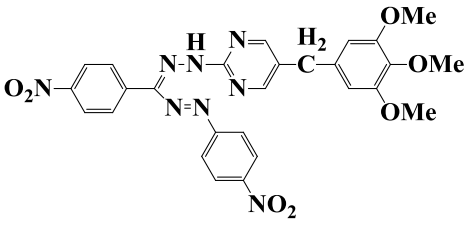
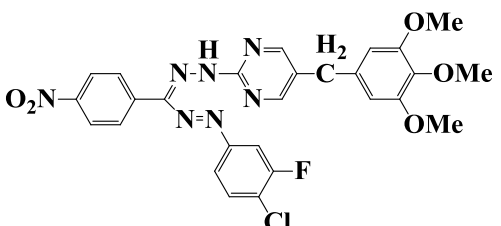
Pa	Pi	Активність
0.827	0.004	інгібітор γ -гуанідінобутиральдегід дегідрогенази
0.810	0.005	інгібітор монооксигенази гліцеринового ефіру
0.805	0.003	інгібітор амінобутиральдегід дегідрогенази
0.728	0.004	інгібітор алкоголь О-ацетилтрансферази
0.649	0.001	інгібітор азобензен редуктази
0.592	0.018	інгібітор (S)-6-гідроксинікотин оксидази
0.573	0.023	інгібітор арилацетонітрилази
0.557	0.007	інгібітор манноцил-глікопротеїн ендо- β -N-ацетилглюкозамінази

0.593	0.044	інгібітор бензоат-КоА лігази	0.440	0.053	інгібітор супероксиддисмути
0.549	0.003	інгібітор 1,2- α -L-фукозидози	0.407	0.029	протитуберкульозний
0.549	0.006	протипрозоїчний (амеба)	0.361	0.004	інгібітор D-бензоїл-аргінін-4-нітроанлід амідази
0.550	0.024	інгібітор фосфатази бісфосфогліцерату	0.401	0.053	підсилювач експресії 3-гідрокси-3-метилглутарил-КоА синтази
0.525	0.007	інгібітор гліцерин-гРНК лігази	0.337	0.003	інгібітор протеїн-тирозин β -фосфатази
0.531	0.018	хвороблива чутливість очей, неактивний	0.338	0.004	інгібітор 5-аміноімідазол-4-карбоксамід рибонуклеотид трансформілази
0.526	0.014	подразнення шкіри, інертний	0.362	0.038	інгібітор саліцилат 1-монооксигенази
0.514	0.003	антигеморагічний (кровоспинний)	0.328	0.014	інгібітор подвійної специфічності фосфатази
0.477	0.004	протівірусний (епідемічний грип, інфлюєнца А)	0.391	0.079	інгібітор апирази
0.458	0.004	інгібітор малеат ізомерази	0.314	0.014	інгібітор НАД(Ф) + трансгідрогенази (АВ-специфічної)
0.442	0.010	речовина-антагоніст лейкоїї мієлоїдних клітин-1	0.356	0.072	інгібітор циклін залежної кінази 9 / циклін Т1
0.498	0.071	стимулятор агрегації тромбоцитів	0.320	0.040	інгібітор міозин АТФази
0.459	0.037	інгібітор S-формілглутатон гідролази	0.336	0.061	протівікобактеріальний
0.427	0.010	інгібітор коензим-В sulfoethylthiotransferase	0.411	0.140	інгібітор глікозилфосфотідлінозітол фосфоліпази D
0.422	0.006	інгібітор метилглутамат дегідрогенази			
0.421	0.015	інгібітор субтілісіна			
0.462	0.068	субстрат GST A			

Таблиця 7 – Бактеріостатичний ефект синтезованих формазанів

Формазан	Зона затримки мікробної діяльності, мм				
	Культура				
	P.aerugi-nosa	E.coli	S.aureus	B.subtilis	C.albicans
	19	21	22	17	22
	21	22	23	18	21
	24	23	25	21	23
	23	23	24	21	22

Таблиця 8 – Бактеріостатичний ефект формазанів, синтезованих закордонними дослідниками [8]

Формаза́н	Зона затримки мікробної діяльності, мм			
	Культура			
	P.aeruginosa	E.coli	S.aureus	B.subtilis
	12	20	15	22
	21	19	22	25
	20	21	21	25
	18	20	21	15
Std - стандартна доза препарату ципрофлоксацину (100 мкг/диск)	21	22	20	21

Якщо взяти до уваги інші дослідження формаза́нів [8-10], які наведені в таблиці 8, то порівнюючи їх, можна виявити наступні факти:

1. Синтезовані нами формаза́ни (див. табл. 7), проявляють гарну антимікробну дію у порівнянні зі стандартною дозою препарату ципрофлоксацину, а два останні зразки взагалі перевищують його показники.

2. Порівнюючи результати протибактеріальної активності отриманих нами формаза́нів з результатами інших досліджень, можна висловити думку, що в подальшій роботі бажане додаткове вивчення противірусної активності отриманих формаза́нів і розширити асортимент таких похідних.

В той же час, якщо розглядати будову формаза́ну, треба виділити три фрагменти – альдегідну частину, арилгідразинну та діазоскладову. Електронна природа замісників в будь-якій частині молекули може суттєво вплинути на біологічну активність

формаза́ну.

Так, як бактеріостатичний ефект отриманих нами формаза́нів проти P. aeruginosa, E. coli, S. aureus і B. subtilis краще результатів препарату ципрофлоксацину – тесту на привабливу активність і інших результатів, які отримані закордонними дослідниками, за рекомендацією фармуніверситету можливості їх використання в хірургії і в протиопікових центрах нами запропоновані блок-схеми отримання цих речовин.

Схеми синтезу гідразонів і формаза́нів на прикладі 1-(5-сульфонафтил)-3-феніл-5-(2,4-динітрофеніл)формаза́ну були наведені нами в роботі [22].

На даному етапі роботи ми розробили принципові блок-схеми їх одержання (див. рис. 3, 4). Такий підхід дозволить побудувати технологічну схему найбільш ефективного формаза́ну для можливого впровадження в виробництво.

На підставі розроблених блок-схем виробництва гідразонів і формазанів розроблені можливі технологічні схеми їх синтезу в умовах впровадження в виробництво. Дані схеми з апаратурним оформленням розроблені з урахуванням рекомендацій, які запропоновані в [23-27].

На рис. № 5, 6 представлені можливі варіанти їх створення на прикладі 2,4-динітрофенілгідразону *n*-нітробензальдегіду (див. рис. № 5) і 1-(5-сульфо-нафтил)-3-(4-нітрофеніл)-5-(2,4-динітрофеніл) формазану (див. рис. № 6).

Як видно з вищенаведеного, технологічна схема при її реалізації в виробництві не передбачає будь яких ускладнень (див. рис. № 5, 6). А в випадку впровадження, можна використовувати стандартну апаратуру, яка виробляється в Україні. В будь якому випадку, технологія отримання як гідразонів, так і

формазанів, майже не змінюється. Змінюються тільки режими виробництва.

Висновки. На підставі вищенаведених результатів дослідження можна висловити наступне:

- синтезовані нові похідні гідразонів і з їх використанням деяких формазанів, які мають гарні показники в якості протівірусних препаратів;
- структура синтезованих сполук підтверджена даними елементного аналізу, результатами УФ-спектроскопії і ВЕРХ;
- розроблені принципові блок-схеми і на їх основі технологічні схеми отримання гідразонів і формазанів при їх можливому впровадженню в промислове виробництво;
- подальші дослідження повинні бути спрямованими на синтез найбільш ефективних формазанів.

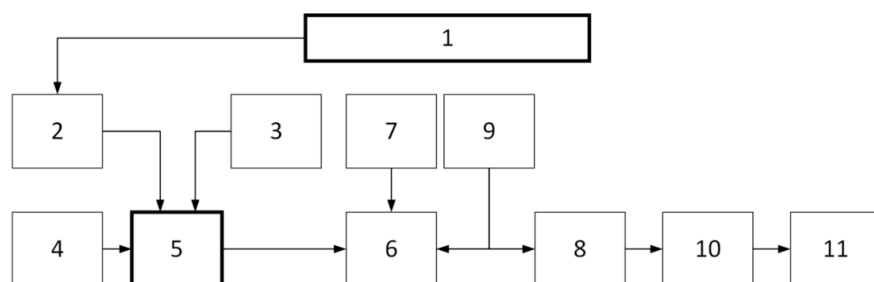


Рисунок 3 – Блок-схема процесу отримання 2,4-динітрофенілгідразону бензальдегіду:

- 1 – отримання проміжного продукту; 2 – завантаження 2,4-динітро-фенілгідразину; 3 – завантаження діоксану; 4 – завантаження бензальдегіду; 5 – утворення 2,4-динітрофенілгідразону бензальдегіду; 6 – фільтрування гідразону; 7 – завантаження води на промивання осаду; 8 – перекристалізація гідразону; 9 – завантаження спирту на перекристалізацію; 10 – фільтрація гідразону; 11 – сушіння гідразону

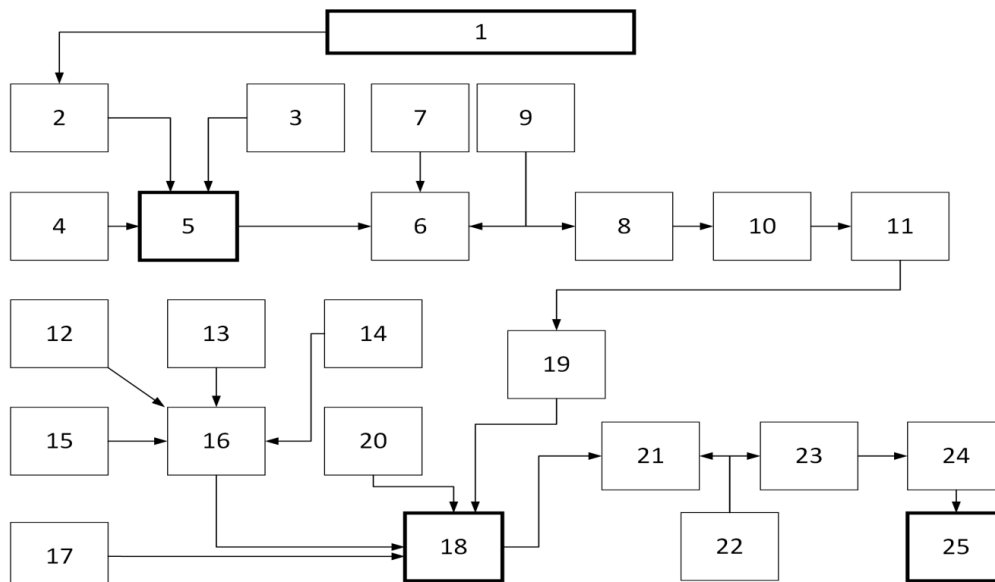


Рисунок 4 – Блок-схема процесу отримання 1-(5-сульфо-нафтил)-3-феніл-5-(2,4-динітрофеніл)формазану:

- 1 – отримання проміжного продукту; 2 – завантаження 2,4-динітро-фенілгідразину; 3 – завантаження діоксану; 4 – завантаження бензальдегіду; 5 – утворення 2,4-динітрофенілгідразону бензальдегіду; 6 – фільтрування гідразону; 7 – завантаження води на промивання осаду; 8 – перекристалізація гідразону; 9 – завантаження спирту на перекристалізацію; 10 – фільтрація гідразону; 11 – сушіння гідразону; 12 – завантаження соляної кислоти на стадію діазотування; 13 – завантаження 20 %-го розчину нітриту натрію; 14 – завантаження 1-аміно-5-сульфо-нафталіну; 15 – завантаження води; 16 – приготування фенілдіазонійхлориду та діазотування; 17 – завантаження розчину діазоскладової на стадію отримання формазану; 18 – отримання 1-(5-сульфо-нафтил-3-феніл)-(2,4-ди-нітрофеніл)формазану; 19 – завантаження гідразону на стадію отримання формазану; 20 – завантаження спиртового розчину оцтовокислого натрію; 21 – фільтрація отриманого продукту; 22 – завантаження спирту для промивання осаду; 23 – перекристалізація; 24 – фільтрація; 25 – сушіння продукту

Список літератури

- Бузыкин Б. И., Липунова Г. Н., Сысоева Л. П., Русинова Л. И. *Химия формазанов*. Москва: Наука, 1992. 375 с.
- Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И. *Гидразоны*. Москва: Наука, 1974. 416 с.
- Бузыкин Б. И., Липунова Г. Н., Первова И. Г. *Прогресс в химии формазанов*. Москва: Научный мир, 2009. 291 с.
- Shawali A. S., Samy N. A. Functionalized formazans: A review on recent progress in their pharmacological activities. *Journal of Advanced Research*. 2015, vol. 6, no. 3, pp. 241-254.
- Habib Tezcan, Şendil Can, Ramazan Tezcan The synthesis and spectral determination of 3-substituted phenyl-1,5-diphenylformazans. *Dyes and pigments*. 2002, vol. 52, pp. 121-127.
- Marjadi S. I., Solsnki J. H., Patel A. L. Synthesis and Antimicrobial Activity of Some New Formazan Derivatives. *E-Journal of chemistry*. 2009, vol. 6, no. 3, pp. 844-848.
- Mang Shi et al. Redefining the invertebrate RNA virosphere. *Nature*. 2016, no. 540, pp. 539-543.
- Babu A. N., Nadendla R. R. Synthesis and Antimicrobial Activity of 1-Substituted Phenyl-3-substituted Phenyl-4-[(3,4,5-trimethoxy)-5-benzyl]-4-aminopyrimidine formazans. *Asian Journal of Chemistry*. 2011, vol. 23, no. 1, pp. 278-280.
- Gurusami Mariappan, Rejaul Korim, Nand Madhwa Joshi, Faruk Alam, Rajib Hazarika, Deepak Kumar, Tiewlasubon. Synthesis and biological evaluation of formazan derivatives. *Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & research*. 2010, vol. 1, issue 4, pp. 396-400.
- Revanasiddappa B. C., Subrahmanyam E. V. S. Synthesis and biological studies of some novel formazans. *Oriental Journal of chemistry*. 2010, vol. 26, no. 1, pp. 243-246.
- Amarish B. Samel, Nandini R. Pai Synthesis and Antimicrobial Activity of some novel Formazan Derivatives. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2010, vol. 2, no. 4, pp. 60-67.
- Ayşe Şahin Yağlıoğlu, Hülia Şenöz Synthesis of novel 5-substituted phenyl-3-(p-isopropylphenyl)-1-phenylphormazan and their biological activities. *Turkish Journal of Chemistry*. 2017, vol. 41, pp. 883-891.
- Немченко Н. В., Пуцько В. С., Калашнікова Т. О., Мироненко Л. С., Дістанов В. Б. Синтез та дослідження похідних формазанів – потенційних біологічно активних речовин. *Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції «Ліки – людині. Сучасні проблеми фармакоterapiї і призначення лікарських засобів»*. Т. 2. Харків: НФаУ, 2018. С. 209-210.
- Немченко Н. В., Дістанов В. Б., Мироненко Л. С. Синтез и исследование формазанов с антибактериальной активностью. *Тезисы докладов III Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений»*. Уфа: БГУ, 2018. С. 118.
- Дістанов В. Б., Немченко Н. В., Фалалєєва Т. В., Мироненко Л. С. Синтез нових похідних формазанів – потенційних біологічно активних речовин. *Тези доповідей IV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів – 2018»*. Рубіжне: Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 2018. С. 26-30.
- Дістанов В. Б., Голубенко Є. А., Породнов А. О., Мироненко Л. С., Фалалєєва Т. В. Вивчення властивостей гідразонів, в якості вихідних продуктів отримання противірусних препаратів. *Тези доповідей XXVII міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (MicroCAD-2019)*. Ч. 2. Харків: НТУ"ХПІ", 2019. С. 247.
- Голубенко Є. А., Пуцько В. С., Івченко П. П., Мироненко Л. С., Калашнікова Т. О., Дістанов В. Б. Арилгідразони – прекурсор для синтезу формазанів. *Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Ліки – людині. Сучасні проблеми фармакоterapiї і призначення лікарських засобів»*. Т. 2. Харків: НФаУ, 2019. С. 67-68.
- Parasuraman S. Prediction of activity spectra for substances. *Journal of Pharmacology and Pharmacotherapeutics*. 2011, vol. 2, no. 1, pp. 52-53.
- Way2Drug – Predictive Services / PASS Online. URL: <http://www.pharmaexpert.ru/passonline/index.php> (дата звернення: 10.12.2018).
- Habib Tezcan, Elif Uzluk The synthesis and spectral determination of 1,3-substituted phenyl-5-phenylformazans. *Dyes and pigments*. 2007, vol. 75, no. 3, pp. 633-640.
- Habib Tezcan, Nesrin Tokay Synthesis, spectroscopy and quantum-chemical calculations on 1-substituted phenyl-3,5-diphenylformazans. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2010, vol. 75, no. 1, pp. 54-60.
- Дістанов В. Б., Голубенко Є. А., Породнов А. О., Фалалєєва Т. В., Мироненко Л. С. Розробка принципової схеми отримання гідразонів і формазанів. *Матеріали доповідей V Всеукраїнської науково-практичної конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів – 2019»*. Рубіжне: Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 2019. С. 22-26.
- Дворецкий С. И., Кормильцин Г. С., Калинин В. Ф. *Основы проектирования химических производств*. Москва: Машиностроение-1, 2005. 280 с.
- Товажнянский Л. Л., Лещенко В. А., Готлинская А. П. и др. *Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии*. Харьков: НТУ"ХПИ", 2006. 432 с.
- Гуревич Д. А. *Проектные исследования химических производств*. Москва: Химия, 1976. 208 с.
- Касаткин А. Г. *Основные процессы и аппараты химической технологии*. Москва: Госхимиздат, 1961. 831 с.
- Плановский А. Н., Гуревич Д. А. *Аппаратура промышленности органических полупродуктов и красителей*. Москва: Госхимиздат, 1961. 506 с.

References (transliterated)

- Buzykin B. I., Lipunova G. N., Sysoeva L. P., Rusinova L. I. *Himija formazanov* [Chemistry of formazans]. Moscow, Nauka Publ., 1992. 375 p.
- Kitaev Ju. P., Buzykin B. I. *Gidrazony* [Hydrazones]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 416 p.
- Buzykin B. I., Lipunova G. N., Pervova I. G. *Progress v himii formazanov* [Progress in formazan chemistry]. Moscow, Nauchnyj mir Publ., 2009. 291 p.
- Shawali A. S., Samy N. A. Functionalized formazans: A review on recent progress in their pharmacological activities. *Journal of Advanced Research*. 2015, vol. 6, no. 3, pp. 241-254.
- Habib Tezcan, Şendil Can, Ramazan Tezcan The synthesis and spectral determination of 3-substituted phenyl-1,5-diphenylformazans. *Dyes and pigments*. 2002, vol. 52, pp. 121-127.
- Marjadi S. I., Solsnki J. H., Patel A. L. Synthesis and Antimicrobial Activity of Some New Formazan Derivatives. *E-Journal of chemistry*. 2009, vol. 6, no. 3, pp. 844-848.
- Mang Shi et al. Redefining the invertebrate RNA virosphere. *Nature*. 2016, no. 540, pp. 539-543.
- Babu A. N., Nadendla R. R. Synthesis and Antimicrobial Activity of 1-Substituted Phenyl-3-substituted Phenyl-4-[(3,4,5-trimethoxy)-5-benzyl]-4-aminopyrimidine formazans. *Asian Journal of Chemistry*. 2011, vol. 23, no. 1, pp. 278-280.
- Gurusami Mariappan, Rejaul Korim, Nand Madhwa Joshi, Faruk Alam, Rajib Hazarika, Deepak Kumar, Tiewlasubon. Synthesis and biological evaluation of formazan derivatives. *Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & research*. 2010, vol. 1, issue 4, pp. 396-400.
- Revanasiddappa B. C., Subrahmanyam E. V. S. Synthesis and biological studies of some novel formazans. *Oriental Journal of chemistry*. 2010, vol. 26, no. 1, pp. 243-246.
- Amarish B. Samel, Nandini R. Pai Synthesis and Antimicrobial Activity of some novel Formazan Derivatives. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2010, vol. 2, no. 4, pp. 60-67.
- Ayşe Şahin Yağlıoğlu, Hülia Şenöz Synthesis of novel 5-substituted phenyl-3-(p-isopropylphenyl)-1-phenylphormazan and their biological activities. *Turkish Journal of Chemistry*. 2017, vol. 41, pp. 883-891.
- Nemchenko N. V., Pun'ko V. S., Kalashnikova T. O., Myronenko L. S., Distanov V. B. Synthesis and research of formazan's derivatives - potential biologically active substances]. *Materialy II Mizhnarodnoi' naukovo-praktychnoi' konferencii' «Liky – ljudyni. Suchasni problemy farmakoterapii' i pryznachennja likars'kyh zasobiv»*. Т. 2. [Proc. of the II Int. Sci.-Pract. Conf. "Medications – for man. Modern

- problems of pharmacotherapy and prescription of medicine". Vol. 2]. Kharkiv, NPhU Publ., 2018, pp. 209-210.
14. Nemchenko N. V., Distanov V. B., Myronenko L. S. Sintez i issledovanie formazanov s antibakterial'noju aktivnost'ju [Synthesis and investigation of formazans with antibacterial activity]. *Tezisy dokladov III Vserossijskoj molodezhnoj konferencii "Problemy i dostizhenija himii kislorod- i azotsoderzhashchih biologicheskii aktivnykh soedinenij"* [Abstracts of the III All-Russian youth conference "Problems and achievements of chemistry of oxygen and nitrogen-containing biologically active compounds"]. Ufa, BGU Publ., 2018, p. 118.
 15. Distanov V. B., Nemchenko N. V., Falaljejeva T. V., Myronenko L. S. Syntez novykh pohidnykh formazaniv – potencijnykh biologichno aktyvnykh rečovyn [Synthesis of new derivatives of formazans – potential biologically active substances]. *Tezy dopovidej IV Vseukrai'ns'koi' naukovopraktychnoi' konferencii' «Aktual'ni problemy naukovopromyslovogo kompleksu regioniv – 2018»* [Abstracts of the IV All-Ukrainian Sci.-Pract. Conf. "Actual Problems of the Scientific-Industrial Complex of Regions - 2018"]. Rubizhne: Institute of Chemical Technologies of the East-Ukrainian National University named after Volodymyr Dahl Publ., 2018, pp. 26-30.
 16. Distanov V. B., Golubenko Je. A., Porodnov A. O., Myronenko L. S., Falaljejeva T. V. Vychennja vlastyvostryj gidrazoniv, v yakosti vyhidnykh produktiv otrymannja protyvirusnykh preparativ [Study of hydrazones properties as the raw products for production of antiviral drugs]. *Tezy dopovidej XXVII mizhnarodnoi' naukovopraktychnoi' konferencii' «Informacijni tehnologii': nauka, tehnika, tehnologija, osvita, zdorov'ja» (MicroCAD-2019). Ch. 2.* [Abstracts of the XXVII Int. Sci.-Pract. Conf. "Information Technologies: Science, Technology, Technology, Education, Health" (MicroCAD-2019). Part 2]. Kharkiv, NTU "KhPI" Publ., 2019, p. 247.
 17. Golubenko Je. A., Pun'ko V. S., Ivchenko P. P., Myronenko L. S., Kalashnikova T. O., Distanov V. B. Arylgidrazony – prekursorsy dlja syntezu formazaniv [Arylhydrazones – precursors for formazan's synthesis]. *Materialy III Mizhnarodnoi' naukovopraktychnoi' konferencii' «Liky – ljudyni. Suchasni problemy farmakoterapii' i pryznachennja likars'kyh zasobiv». T. 2.* [Proc. of the III Int. Sci.-Pract. Conf. "Drugs – to the person. Modern problems of pharmacotherapy and prescription of medicine". Vol. 2]. Kharkiv, NPhU Publ., 2019, pp. 67-68.
 18. Parasuraman S. Prediction of activity spectra for substances. *Journal of Pharmacology and Pharmacotherapeutics*. 2011, vol. 2, no. 1, pp. 52-53.
 19. Way2Drug – Predictive Services / PASS Online. URL: <http://www.pharmaexpert.ru/passonline/index.php> (accessed: 10.12.2018).
 20. Habib Tezcan, Elif Uzluk The synthesis and spectral determination of 1,3-substituted phenyl-5-phenylformazans. *Dyes and pigments*. 2007, vol. 75, no. 3, pp. 633-640.
 21. Habib Tezcan, Nesrin Tokay Synthesis, spectroscopy and quantum-chemical calculations on 1-substituted phenyl-3,5-diphenylformazans. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2010, vol. 75, no. 1, pp. 54-60.
 22. Distanov V. B., Golubenko Je. A., Porodnov A. O., Falaljejeva T. V., Myronenko L. S. Rozrobka pryncypovoi' shemy otrymannja gidrazoniv i formazaniv [Development of the principle scheme for hydrazones and formazans]. *Materialy dopovidej V Vseukrai'ns'koi' naukovopraktychnoi' konferencii' «Aktual'ni problemy naukovopromyslovogo kompleksu regioniv – 2019»* [Proc. of the V All-Ukrainian Sci.-Pract. Conf. "Actual Problems of Region's Scientific-Industrial Complex – 2019"]. Rubizhne: Institute of Chemical Technologies of the East-Ukrainian National University named after Volodymyr Dahl Publ., 2019, pp. 22-26.
 23. Dvoreckij S. I., Kormil'cin G. S., Kalinin V. F. *Osnovy proektirovanija himicheskikh proizvodstv* [Basics of chemical production design]. Moscow, Mashinostroenie-1 Publ., 2005. 280 p.
 24. Tovazhnjanskij L. L., Leshhenko V. A., Gotlinskaja A. P. et al. Primery i zadachi po kursu processov i apparatov himicheskoi tehnologii [Examples and tasks on the course of processes and apparatuses of chemical technology]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2006. 432 p.
 25. Gurevich D. A. *Proektnye issledovanija himicheskikh proizvodstv* [Design studies of chemical productions]. Moscow, Himija Publ., 1976. 208 p.
 26. Kasatkin A. G. *Osnovnye processy i apparaty himicheskoi tehnologii* [Basic processes and apparatuses of chemical technology]. Moscow, Goshimizdat Publ., 1961. 831 p.
 27. Planovskij A. N., Gurevich D. A. *Aparatura promyshlennosti organicheskikh poluproduktov i krasitelej* [Equipment of organic semi-products and dyes industry]. Moscow, Goshimizdat Publ., 1961. 506 p.

Надійшла (received) 27.07.2019

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Дістанов Віталій Баламірович (Дистанов Виталий Баламирович, Distanov Vitaly Valamirovich) – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри органічного синтезу і нанотехнологій; м. Харків, Україна; тел.: (068) 607-72-31; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3170-5252>; e-mail: distanov@ukr.net.

Мироненко Лілія Сергіївна (Мироненко Лилия Сергеевна, Myronenko Liliya Sergeevna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент кафедри органічного синтезу і нанотехнологій; м. Харків, Україна; тел.: (096) 895-58-480; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4889-6670>; e-mail: Fox-phenek@ukr.net.

Фалалєєва Тетяна Василівна (Фалалеева Татьяна Васильевна, Falaleeva Tetyana Vasilevna) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри органічного синтезу і нанотехнологій; м. Харків, Україна; тел.: (099) 139-60-43; (098) 232-36-26; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0021-4917>; e-mail: falaleevatatana7@gmail.com.

Породнов Андрій Олексійович (Породнов Андрей Алексеевич, Porodnov Andrej Alekseevich) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент п'ятого курсу кафедри органічного синтезу і нанотехнологій; м. Харків, Україна; e-mail: andreurep17@gmail.com.

Голубенко Євген Андрійович (Голубенко Евгений Андреевич, Golubenko Evgenij Andreevich) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент-бакалавр кафедри органічного синтезу і нанотехнологій НТУ"ХПІ"; м. Харків, Україна; e-mail: sebsalieri@gmail.com.

***В. Л. АВРАМЕНКО, О. В. БЛИЗНЮК, Л. П. ПІДГОРНА, Г. М. ЧЕРКАШИНА, О. М. РАССОХА,
Т. В. КОЛОМЕЄЦЬ***

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ РЕЦИКЛІНГУ ЗМІШАНИХ ВІДХОДІВ СПОЖИВАННЯ ТЕРМОПЛАСТИВ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ ВИРОБІВ НА ЇХ ОСНОВІ В ПРОМИСЛОВІСТЬ

Розроблено технологічно сумісні полімерні композиційні матеріали з керованим комплексом властивостей на основі частково окиснених поліолефінів та полістиролів, рівень властивостей яких не поступається, а в деяких випадках в 1,2-1,4 рази перевищує рівень властивостей композицій на основі кондиційних матеріалів. Виявлено, що вторинні поліетиленові та полістирольні пластики мають менші (у порівнянні з первинними матеріалами) температуру переходу у високоеластичний стан та інтервал в'язкоплинності, меншу стійкість до деформування і, як наслідок, меншу можливість зміни режимів переробки. Порівняння властивостей первинних пластиків та пластиків, що були взяті з відходів споживання, показує, що як поліетилен, так і полістирол у процесі експлуатації зазнають суттєвих змін властивостей. Більшою мірою ці зміни у вторинних матеріалах порівняно з первинними відбуваються в поліетилені (з'являється гель-фракція, ненасичені групи, що вміщують кисень, знижується молекулярна маса та показник плинності розплаву). Вивчено ступінь старіння і пов'язану з ним природно зміну хімічної структури вторинного поліетилену та полістирольних пластиків на властивості композиційних матеріалів. Окрім старіння, значний вплив на перебіг процесів термо - та фотоокиснення має надмолекулярна структура полімерів, яка суттєво впливає на формування комплексу експлуатаційних властивостей виробів. Залежність в'язкості від складу суміші при різних температурах та значенні напруження зсуву, показує, що спостерігається різке зниження в'язкості розплаву, що відбувається у сумішах полімерів в момент, близький до межі сумісності. Виявлено, що застосування лише частково окиснених поліетилену та полістиролу або тільки одного окисненого компоненту (поліетилену або полістиролу) не приводить до суттєвого зростання міцносних характеристик.

Ключові слова: сировина вторинна; полістирол; поліетилен; молекулярна маса; переробка відходів; фізико-механічні властивості.

***В. Л. АВРАМЕНКО, А. В. БЛИЗНЮК, Л. Ф. ПОДГОРНАЯ, А. Н. ЧЕРКАШИНА, А. Н. РАССОХА,
Т. В. КОЛОМЕЄЦЬ***

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕЦИКЛИНГА СМЕШАННЫХ ОТХОДОВ ПОТРЕБЛЕНИЯ ТЕРМОПЛАСТИВ И ВНЕДРЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Разработаны технологически совместимые полимерные композиционные материалы с управляемым комплексом свойств на основе частично окисленных полиолефинов и полистиролов, уровень свойств которых не уступает, а в некоторых случаях в 1,2-1,4 раза превышает уровень свойств композиций на основе кондиционных материалов. Выведено, что вторичные полиэтиленовые и полистирольные пластики имеют меньшие (по сравнению с первичными материалами) температуру перехода в высокоэластичное состояние и интервал вязкотекучести, меньшую устойчивость к деформации и, как следствие, меньшую возможность изменения режимов переработки. Сравнение свойств первичных пластиков и пластиков, что были взяты из отходов потребления, показывает, что как полиэтилен, так и полистирол в процессе эксплуатации претерпевают существенных изменений свойств. В большей степени эти изменения во вторичных материалах по сравнению с первичными происходят в полиэтилене (появляется гель-фракция, ненасыщенные группы, содержащие кислород, снижается молекулярная масса и показатель текучести расплава). Изучена степень старения и связанную с ним естественные изменения химической структуры вторичного полиэтилена и полистирольных пластиков на свойства композиционных материалов. Кроме старения, значительное влияние на ход процессов термо - и фотоокисления имеет надмолекулярная структура полимеров, которая существенно влияет на формирование комплекса эксплуатационных свойств изделий. Зависимость вязкости от состава смеси при различных температурах и значении напряжения сдвига, показывает, что наблюдается резкое снижение вязкости расплава, что происходит в смесях полимеров в момент, близкий к пределу совместимости. Выведено, что применение лишь частично окисленного полиэтилена и полистирола или только одного окисленного компонента (полиэтилена или полистирола) не приводит к существенному росту прочностных характеристик.

Ключевые слова: вторичное сырье; полистирол; полиэтилен; молекулярная масса; переработка отходов; физико-механические свойства.

***V. L. AVRAMENKO, O. V. BLIZNYUK, L. F. PODGORNAYA, A. N. CHERKASHINA, A. N. RASSOHA,
T. V. COLOMEC***

INVESTIGATION OF RECYCLING PROCESSES OF MIXED WASTE OF CONSUMPTION OF THERMOPLASTICS AND INTRODUCTION OF PRODUCTS ON THEIR BASIS IN INDUSTRY

Developed technologically compatible polymer composite materials with controlled properties on the basis of partially oxidized polyolefins and polystyrene, the level of properties which is not inferior, and in some cases 1.2-1.4 times higher than the level of properties of compositions on the basis of certified materials. Revealed that the secondary polyethylene and polystyrene plastics have smaller (in comparison with primary materials) the junction temperature in the highly elastic state and the interval of basketcount less resistance to deformation and, consequently, less ability to change modes of processing. Comparison of properties of primary plastics and plastics that were taken from the waste of consumption, shows that both polyethylene and polystyrene in the process of operation undergo significant property changes. To a greater extent these changes in the secondary materials compared to primary occur in the polyethylene (a gel-fraction, unsaturated the group consisting of oxygen, decreases the molecular weight and the melt flow rate). Studied the degree of aging and related natural changes of the chemical structure of recycled polyethylene and polystyrene plastics on the properties of composite materials. In addition to aging, a significant impact on the processes of thermo - and photo-oxidation has a supramolecular structure of polymers, which significantly influences the formation of a complex of operational properties of products. The dependence of viscosity of the mixture at different temperatures and the value of shear stress shows that there is a sharp decrease of melt viscosity that occurs in mixtures of polymers in a time close to the limit of compatibility. Reveals that the use of only partially oxidized polyethylene and polystyrene oxidized, or only one component (polyethylene or polystyrene) does not lead to a substantial increase in the strength characteristics.

Key words: secondary raw materials; polystyrene; polyethylene; molecular weight; waste processing; physical and mechanical properties.

Вступ. На сьогодні проблема регенерування пластмасових відходів стає все більш актуальною, особливо у зв'язку з дедалі більшим дефіцитом первинної полімерної сировини та необхідністю захисту навколишнього природного середовища. Необхідність зменшення відходів з потенційним ризиком утворення шкідливих речовин, у тому числі й діоксинів, питання раціонального використання земельних ресурсів, значне підвищення цін на первинну полімерну сировину, а також пов'язані з цим екологічні проблеми змушують активізувати розробки з регенерування відходів пластмас [1-3].

За даними дослідних і промислових зборів в Україні за складом виробів, що утворюють змішані відходи використання складаються з 0,42 млн. т поліолефінів, 0,13 млн. т полістиролу, з 0,07 млн. т полівінілхлориду та з 0,03 млн. т інших полімерів [2]. Таким чином, поліолефіни та полістирол зі змішаних відходів використання пластмас є найбільш вагомим та перспективним джерелом вторинної полімерної сировини. Оскільки потреба у полімерній сировині постійно збільшується, регенерування вторинних полімерів змішаних відходів споживання є актуальною і важливою з господарської, економічної та екологічної точок зору.

Мета роботи. Метою досліджень є розробка науково-технічних основ отримання композиційних матеріалів на основі поліолефінової і полістирольної сировини як найбільш поширеної у змішаних відходах споживчих пластмас.

Методика проведення експерименту.

Фізико-механічні властивості зразків матеріалів визначали за стандартними методиками. Ступінь окиснення зразків оцінювали методом ІЧ спектроскопії. Атмосферостійкість визначали на стенді, виконаному за ДСТ 17171. Структурні дослідження – на мікроскопі МБІ - 6. Вміст гель-фракції, виявлення молекулярної маси, функціонального складу вторинних полімерів визначали за стандартними методиками. Термомеханічні криві знімали на автоматичній установці Каргіна-Гейтельбаума та приладі ПТБ - 1 - ПЖ. Термографічні дослідження виконувались на дериватографі системи "Паулік - Паулік і Ердей". Рентгеноструктурний аналіз проводили на установці УРС - 50 - ІМ. Динамічні дослідження та вивчення тангенсу кута механічних втрат, а також реальної частини динамічного модуля зсуву методом вимушених резонансних коливань в інтервалі власних частот 20 – 200 Гц. Реологічні характеристики визначали на капілярному віскозиметрі типу "Інстрон 1121". Визначення опору при розшаруванні та опір роздиру здійснювали за стандартними методиками.

Об'єктами досліджень служили змішані відходи споживання, які утворюються в побуті і вивозяться як тверді побутові відходи комунальним підприємством КП «Вода» (м.Харків). До них відносяться відходи поліолефінів і полістирольних пластиків.

Як модифікуючі добавки використовували синтетичні каучуки, термоеластоласти, алкілоламіди, синтетичний алюмосилікат (цеоліт) та суміші стабілізаторів [4].

Результати експерименту та їх обговорення.

У роботі розроблено технологічно сумісні полімерні композиційні матеріали з керованим комплексом властивостей на основі частково окислених поліолефінів та полістиролів, рівень властивостей яких не поступається, а в деяких випадках в 1,2 - 1,4 рази перевищує рівень властивостей композицій на основі кондиційних матеріалів.

На першому етапі досліджень (табл. 1) оцінено властивості поліетилену та полістирольних пластиків змішаних відходів споживчаних у порівнянні з первинними матеріалами та встановлено відмінні властивості композицій на основі відходів та первинних матеріалів.

Таблиця 1 – Схема досліджень властивостей поліетилен-полістирольних композицій змішаних відходів споживчих пластмас

Компоненти композиції	Види досліджень	Склад досліджуваних композицій
Змішані відходи споживчих пластмас: ПЕ, ПС	1. Вивчення відмінних особливостей поліетилену та полістирольних пластиків змішаних відходів споживання порівняно з первинними матеріалами	ПЕ – ПЕ _{перв} ПС – ПС _{перв}
Первинні матеріали ПЕ _{перв} ПС _{перв}	2. Дослідження властивостей композицій на основі поліетилену та полістирольних пластиків змішаних відходів споживчих пластмас та їх переваги порівняно з композиціями на основі первинних поліетилену та полістиролу на реально існуючих та модельних системах	ПЕ + ПС ПЕ _{перв} + ПС _{перв} ПЕ _{перв} + ПС ПЕ + ПС _{перв}
	3. Розробка композицій на основі поліетилену та полістирольних пластиків змішаних відходів споживчих пластмас з поліпшеним комплексом експлуатаційних властивостей	ПЕ + ПС + каучук ПЕ + ПС + ТЕП ПЕ + ПС + стабілізатор ПЕ + ПС + цеоліт
	4. Розробка технології отримання композицій на основі поліетилену та полістирольних пластиків змішаних відходів споживчих пластмас	ПЕ + ПС + доданки

Виявлено, що вторинні поліетиленові та полістирольні пластики (рис. 1, 2) мають менші (у порівнянні з первинними матеріалами) температуру переходу у високоеластичний стан та інтервал в'язкоплинності, меншу стійкість до деформування і, як наслідок, меншу можливість зміни режимів переробки. У зв'язку з цим для додання матеріалам поліпшеного комплексу властивостей надається перевага створенню на їх основі композиційних матеріалів. рівень властивостей

таких матеріалів суттєво залежить від їх передісторії. Порівняння властивостей первинних пластиків та пластиків, що були взяті з відходів споживання, показує, що як поліетилен, так і полістирол у процесі експлуатації зазнають суттєвих змін властивостей. Більшою мірою ці зміни у вторинних матеріалах порівняно з первинними відбуваються в поліетилені (з'являється гель-фракція, ненасичені групи, що вміщують кисень, знижується молекулярна маса та показник плинності розплаву).

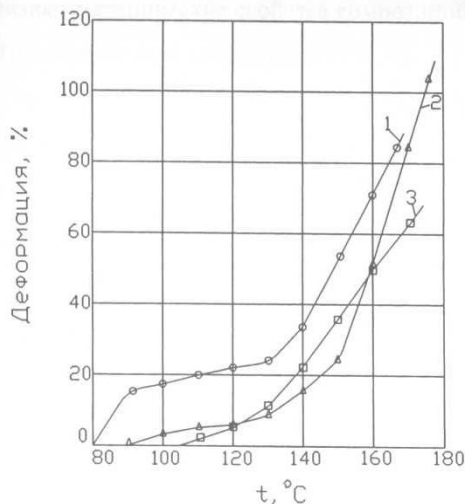


Рисунок 1 – Термомеханічні криві первинного полістиролу та полістиролу змішаних відходів споживчих пластмас: 1 – полістирол ударотривкий первинний; 2 – полістирол блочний первинний; 3 – полістирол змішаних відходів споживчих пластмас

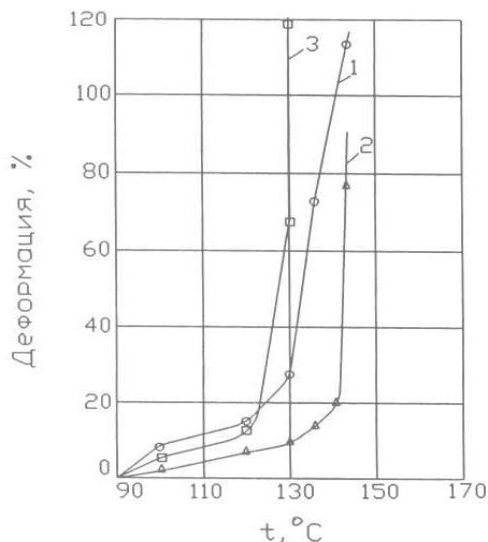


Рисунок 2 – Термомеханічні криві первинного поліетилену та полістиролу змішаних відходів споживчих пластмас: 1 – поліетилен низької густини первинний; 2 – поліетилен високої густини первинний; 3 – поліетилен змішаних відходів споживчих пластмас

Безпосередня переробка відходів у вторинні матеріали призводить до низької якості виробів на їх основі. Крім того, різноманіття видів вторинної

сировини (плівки, тонкостінні вироби, тара, упаковка тощо) ускладнює добір обладнання процесу розділення термопластів за видами та підвищує вартість кінцевого продукту.

У процесі досліджень з'ясувалося, що недоцільно обмежуватись співвідношенням компонентів композицій на основі поліетилену та полістиролу змішаних відходів споживчих пластмас тільки їхнім складом у відходах, а тому вивчено широкі зони складу з метою виявлення внеску кожного компоненту у властивості матеріалів, що одержуються, та вивчення специфіки взаємодії компонентів в системі.

Вивчено ступінь старіння і пов'язану з ним природню зміну хімічної структури вторинного поліетилену та полістирольних пластиків на властивості композиційних матеріалів.

Вивчення оптимальної кількості груп, що містять кисень та значень молекулярної маси, як визначальних характеристик процесів окиснення, дозволили дійти висновку, що для досягнення високого рівню властивостей композиційних матеріалів на основі поліетилену і полістиролу необхідні: такі речовини для поліетилену, що кількість груп, які містять кисень, 0,50 – 2,50 % і середня молекулярна маса 50000 – 25000, а для полістиролу – 0,26 – 1,00 % і 250000 – 100000 відповідно.

Виявлено, що застосування лише частково окиснених поліетилену та полістиролу або тільки одного окисненого компоненту (поліетилену або полістиролу) не приводить до суттєвого зростання міцносних характеристик. Указаний рівень окиснення збільшує спорідненість полімерів один з одним та стабілізує властивості композицій на їх основі. Окиснення понад вказані межі призводить до глибокої деструкції полімерів, що значно знижує рівень експлуатаційних властивостей композиційних матеріалів.

Хоча хімічні перетворення в полімерах у процесі старіння є вагомими, однак не єдиними причинами змін експлуатаційних властивостей матеріалів. Окрім старіння, значний вплив на перебіг процесів термо- та фотоокиснення має надмолекулярна структура полімерів, яка суттєво впливає на формування комплексу експлуатаційних властивостей виробів. Структуру досліджували на зрізі за допомогою мікроскопу.

Виявлено, що застосування лише частково окиснених поліетилену та полістиролу або тільки одного окисненого компоненту (поліетилену або полістиролу) не приводить до суттєвого зростання міцносних характеристик. Указаний рівень окиснення збільшує спорідненість полімерів один з одним та стабілізує властивості композицій на їх основі. Окиснення понад вказані межі призводить до глибокої деструкції полімерів, що значно знижує рівень експлуатаційних властивостей композиційних матеріалів.

Хоча хімічні перетворення в полімерах у процесі старіння є вагомими, однак не єдиними причинами змін експлуатаційних властивостей матеріалів. Окрім старіння, значний вплив на перебіг процесів термо-

та фотоокиснення має надмолекулярна структура полімерів, яка суттєво впливає на формування комплексу експлуатаційних властивостей виробів. Структуру досліджували на зрізі за допомогою мікроскопу.

Проведено фізико-механічне дослідження властивостей поліетилен-полістирольних композицій різного складу. З аналізу даних (табл. 2) видно, що найбільш раціональними (з точки зору рівня вагомих величин деформації ударної в'язкості) є композиції з переважним вмістом поліетилену.

Вони являють собою практичний інтерес як композиції, що реально існують у змішаних відходах споживчих пластмас.

З точки зору формування структури полімерних систем одним із важливих факторів є умови переробки матеріалів [5,6].

Таблиця 2 – Залежність фізико-механічних характеристик поліетилен-полістирольних композицій від складу

Склад композиції, %	Руйнівне напруження при розтягуванні, МПа	Відносне подовження при розриві, %	Руйнівне напруження при згині, МПа	Ударна в'язкість, кДж/м ²
ПЕ	11,6	137	4,0	НР
98 ПЕ + 2 ПС	12,6	75	6,7	НР
95 ПЕ + 5 ПС	12,4	61	8,6	НР
90 ПЕ + 10 ПС	11,0	34	11,3	НР
85 ПЕ + 15 ПС	10,7	28	14,6	НР
80 ПЕ + 20 ПС	8,9	22	17,6	НР
20 ПЕ + 80 ПС	30,8	8	47,2	3,0
15 ПЕ + 85 ПС	35,2	8	58,1	5,8
10 ПЕ + 90 ПС	47,2	8	69,2	6,3
5 ПЕ + 95 ПС	48,3	8	74,0	6,8
2 ПЕ + 98 ПС	51,2	8	86,0	7,2
ПС	52,4	8	87,0	7,6

Примітка НР — руйнується

У зв'язку з тим, що на цей час відсутні теорія, яка б дозволяла кількісно пов'язати вихідні параметри переробки композиційних матеріалів з в'язкопружними властивостями сумішей полімерів, досліджувалися залежності в'язкості від напруження зсуву, швидкості зсуву та температури. Виявлено, що підвищення температури та деформації призводить до руйнування асоціатів, і течія композиційного матеріа-

лу набуває однорідного характеру (рис. 3). Реологічні властивості розплавів сумішей поліетилену та полістиролу змішаних відходів споживання пластмас (рис. 3) дозволяють встановити технологічні параметри процесу переробки для досягнення необхідного ступеню диспергування компонентів, а саме $t = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lg \eta = 6,0\text{--}6,4$ Па.

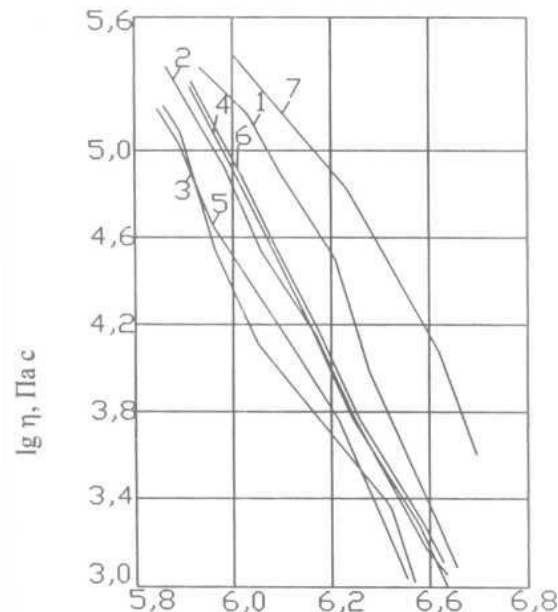


Рисунок 3 – Залежність в'язкості від напруження зсуву при малому вмісті полістиролу ($T=190\text{ }^{\circ}\text{C}$)
 1 – ПЕ вих, 2 – 98 % ПЕ + 2 % ПС, 3 – 95 % ПЕ + 5 % ПС,
 4 – 90 % ПЕ + 10 % ПС, 5 – 85 % ПЕ + 15 % ПС,
 6 – 80 % ПЕ + 20 % ПС, 7 – ПС вих

Залежність в'язкості від складу суміші при різних температурах та значенні напруження зсуву, показує, що спостерігається різке зниження в'язкості розплаву, що відбувається у сумішах полімерів в момент, близький до межі сумісності.

Дослідження температурної залежності дійсної та уявної складових модулю пружності, температурної залежності тангенсу кута механічних втрат, розрахованих за даними цих залежностей лінійного розширення в процесі склування та температурної залежності приведенної дійсної складової модулю пружності (температура приведення – температура склування поліетилену) підтверджує висновок про те, що у діапазоні малих концентрацій полістиролу (2, 5, 10 %), композицій не виявляють явних аномалій. Полістирол не утворює безперервної фази в матриці поліетилену, що характеризує ці композиції як гетерогенні матеріали, які мало розшаровуються.

Проведено дослідження з метою отримання матеріалів з високим рівнем властивостей з суміші відходів найбільш ймовірних співвідношень при допомозі введення модифікуючих доданків в композиційні матеріали.

Вивчено вплив на властивості сумішей на основі вторинних поліетилену та полістиролу у всій області складів модифікуючих доданків різної функціональної дії: стеарату кальцію (StCa), пероксиду дикумі-

лу (ПДК), полібутадієнового каучуку (ПБК) та модифікуючих доданків, які раніше не використовувались.

Для поліетилен-полістирольних композицій з переважним вмістом полістирольної складової хороший диспергуючий ефект досягається при введенні StCa. Введення в композицію 0,5 % StCa приводить до отримання дрібнодиспергованої однорідної структури за рахунок покращення дисперсності компонентів композиції в системі.

Ефективним напрямком модифікування є введення до композиції еластомерних доданків (каучуків, термоеластопластів) та цеоліту. Найкращі результати досягаються при поєднанні модифікаторів з різним функціональним призначенням [7].

Дослідженнями встановлено, що найбільш доцільним виявився комплексний модифікований доданок – блок-кополімер, що містить бутадієнові та стирольні ланки, які за своєю кінетичною природою найбільш близькі до компонентів цієї композиції та алкілоламіди.

При введенні доданків або їх суміші до поліетилен-полістирольної композиції відбувається збли-

ження в'язкості розплавів компонентів композиції, зменшення поверхневого натягу на межі фаз та хімічна взаємодія усіх компонентів композиції, що здійснюється між хімічно-активними групами, подвійними зв'язками блок-кополімеру, групами, що містять кисень (які були окиснені у процесі експлуатації поліетилену та полістиролу), в результаті чого підвищується міцність, відносне видовження при розриві та ударна в'язкість (табл. 3).

Застосування модифікованих доданків різного функціонального призначення (диспергуючі агенти, еластомери, зшивальні агенти, ПАР, наповнювачі тощо) робить можливим одержання композиційних матеріалів з поліпшеним комплексом експлуатаційних властивостей та дозволяє здійснювати регулювання у широкому діапазоні. Це підтверджує зроблений раніше висновок про те, що композиційні матеріали зі вторинної сировини є повноцінним матеріалом і можуть знайти широке застосування в процесі рециклінгу [8–10].

Таблиця 3 – Властивості поліетилен-полістирольних композицій, модифікованих термоеласто-пластом і алкілоламідом

Склад композиції, %				Руйнівне напруження при розтягуванні, МПа	Відносне подовження при розриві, %	Ударна в'язкість, кДж/м ²
ПЕ	ПС	Термоеластопласт	Алкілоламід			
80,0	20	–	–	8,9	22	НР
76,9	20	3	0,1	10,0	70	НР
76,7	20	3	0,3	10,2	80	НР
76,5	20	3	0,5	9,6	76	НР
72,9	20	7	0,1	12,4	96	НР
72,7	20	7	0,3	13,2	115	НР
72,5	20	7	0,5	11,0	108	НР
70,0	30	—	—	15,3	16	29
64,9	30	5	0,1	20,4	24	39
64,7	30	5	0,3	20,1	27	34
64,5	30	5	0,5	28,5	32	34

Примітка НР — руйнується

Застосування модифікованих доданків різного функціонального призначення (диспергуючі агенти, еластомери, зшивальні агенти, ПАР, наповнювачі тощо) робить можливим одержання композиційних матеріалів з поліпшеним комплексом експлуатаційних властивостей та дозволяє здійснювати регулювання у широкому діапазоні. Це підтверджує зроблений раніше висновок про те, що композиційні матеріали зі вторинної сировини є повноцінним матеріалом і можуть знайти широке застосування в процесі рециклінгу [8–10].

На основі проведених досліджень виготовлена дослідна партія полімерного композиційного матеріалу на основі сумішей вторинних поліетиленів і полістирольних пластиків.

Дослідна партія виготовлялася на обладнанні заводу «Харпластмас».

Вторинні полімери і необхідні доданки змішували механічним шляхом в холодному змішувачі.

Після механічного змішування одержану суміш змішували і гранулювали на екструзійній лінії грануляції. Одержані стренги подрібнювали. Маса дослідної партії 100 кг.

Одержаний матеріал використовували для виробництва кришок люків оглядових колодязів для виробничих умов КП «Вода».

Кришки виготовлялися на технологічній лінії ЗАТ «Харпластмас» екструзійно-пресовим методом.

На ряд кришок, виготовлених з розроблених компаундів було нанесено захисне атмосферостійке покриття.

Одержані за такою технологією кришки піддавались випробуванням в незалежних лабораторіях, які

визначались підприємством КП «Вода».

Результати випробувань показали, що виготовлені в описаних вище умовах кришки витримували статичне навантаження 2500-18000 кг і тиску пресу 8-57 кг/см², що дозволяє використовувати їх не тільки в пішохідних шляхах, але й на проїжджій частині доріг.

З одержаних композицій були виготовлені також корпуси люків колодязів, а також решітки зливної каналізації. Результати роботи захищені патентом України на винахід [11,12].

Робота нагороджена дипломом і Золотою медаллю Міжнародного салону винаходів і нових технологій «Новое время» (2012 р.).

На базі наукових розробок кафедрою розроблено технологічний регламент виробництва корпусів і кришок люків оглядових колодязів, а також технічні умови на вказані вироби для підприємства КП «Вода».

Висновки. Розроблено технічно-сумісні полімерні композиційні матеріали з керованим комплексом властивостей. Встановлено особливості взаємодії в системі вторинний поліолефіни – вторинний полістирол, зв'язані зі зміною хімічної структури полімерів у процесі старіння.

Виявлено характерні особливості властивостей вторинної поліолефінової та полістирольної сировини, її відмінності від композиційних матеріалів і показано доцільність створення композиційних матеріалів на основі вторинних полімерів як з економічної, так і з екологічної точок зору.

Вивчено фізико-механічні, технологічні властивості композицій на основі ПЕ та ПС пластиків – змішаних відходів споживчих пластмас, які у порівнянні з композиційними матеріалами на основі кондиційних полімерів не поступаються їм, а в деяких випадках у 1,2-1,4 рази перевищують їх за рівнем властивостей, проведено оптимізацію математичної моделі з використанням узагальненої функції бажаності.

Вивчено властивості ПЕ-ПС композицій в зоні малого вмісту полістиролу, як найбільш реально наявних у змішаних відходах споживчих пластмас. Показано, що на основі цих композицій можливе отримання малозбіжних матеріалів та виробів з точною геометрією розмірів.

Проведено дослідно-промислове випробування результатів дослідження. Визначено можливість виробництва товарів широкого вжитку методами екструзії та лиття під тиском, які відповідають вимогам, що висуваються до них щодо зовнішнього вигляду, формованості та міцностних показників.

Список літератури

1. *Бабаев В.Н.* Полимерные отходы в коммунальном хозяйстве города/ *Бабаев В.Н., Горох Н.П., Коваленко Ю.Х. и др.* - Харьков, 2004, 375 с.

2. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологи, практика./ Пер. с англ.-СПб: Научные основы и технологи, 2012.-640 с.
3. Черкашина Г.М., Рассоха О.М. Полимерні композиції на основі вторинного поліпропілену.-Збірник наукових праць, випуск 1(33),ч.8, 2018 р, с.125-131.
4. Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О., Давлетбаева И.М., Кирпичников П.А. Химия и технология синтетических каучуков.-М., Колос, 2008-359 с.
5. Суберляк О. В. Технология переработки полимерных та композиционных материалов: учебник/ О.В. Суберляк, П.И. Баштанник.-Львів: Растр-7.2015.-456 с.
6. *Гетьманчук Ю.П.* Хімія високомолекулярних сполук/ *Гетьманчук Ю.П., Братишак М.М.* - Львів, В-во НУ «Львівська політехніка», 2008, 457 с.
7. Кандырин К.Л. Основы материаловедения эластомерных материалов. Учебное пособие-МИТХТ, 2001.-104 с.
8. Штарке Л. Использование промышленных и отходов пластмасс./Пер. с нем. под. ред. В.А. Брагинского.-Л., Химия, 1987.
9. Вольфсон С.И. Динамически вулканизированные термоэластопласты: получение, переработка, свойства.-М.: Наука, 2004. – 173 с.
10. Меллой Р. Конструирование пластмассовых изделий для литья под давлением./Пер. с англ. под. ред. В.А. Брагинского.- М.Химия, 2006. – 512 с.
11. Подгорная Л.Ф., Черкашина А.Н., Коринько И.В. Материалы 9 Международной н-т интернет конференции «Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве».-Харьков, 2008, с. 25–27.
12. Патент №98710. Полимерна композиція./ В.Л. Авраменко, А.В. Близнюк, А.Н. Черкашина, Д.А. Мишуров, А.В. Григоренко, 2012.

References (transliterated)

1. Babayev V.N. Polymer waste in the city's utilities / Babayev VN, Ghorok N.P., Kovalenko Yu.H. and others - Kharkiv, 2004, 375 p.
2. Shayers J. Recycling of plastics: science, technology, practice. / Per. from the English-SPb: Scientific Foundations and Technologists, 2012.-640 p.
3. Cerkashina G.M., Rassokha OM Polymeric compositions based on secondary polypropylene.-Collection of scientific works, Issue 1 (33), p.8, 2018, p.125-131.
4. Averk-Antonovich LA, Averk-Antonovich Yu.O., Davletbaeva IM, Kirpichnikov P.A. Chemistry and technology of synthetic rubbers. -M. Kolos, 2008- 359 p.
5. Suberlyak O.V. Technology of processing of polymeric and composite materials: textbook / O.V. Suerlyak, P.I. Bashtanik.-Lviv: Raster-7.2015.-456p.
6. Getmentchuk Yu.P. Chemistry of high-leukular compounds / Hetmanchuk Yu.P., Bratyshak M.M. - Lviv, the University of Lviv Polytechnic. 2008, 457 p.
7. Kandyrin K.L. Fundamentals of material science elastomeric materials. Textbook-МИТХТ, 2001.-104 p.
8. Starke L. Use of industrial and plastic waste. / Per. with him under edit VA Braginsky-L., Chemistry, 1987.
9. Wolfson S.I. Dynamically vulcanized thermosetting plastics: obtaining, processing, properties. -M.: Nauka, 2004.-173 p.
10. Melloy R. Design of Plastics Products for Die Casting. / Per. from english under ed..V.A. Braginsky M.-Khimia, 2006-512 p.
11. Podgornaya L.F., Cherkashina AN, Korinko IV Materials of the 9th International Internet-conference "Application of plastics in construction and urban economy".-Kharkiv,2008,p.25-27.
12. Patent №98710.Polymer composition. / V.L. Avramenko AV Bliznyuk, AN Cherkashina, D.A. Mishurov, AV Grigorenko, 2012.

Надійшла (received) 08.09.19

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Авраменко В'ячеслав Леонідович (Авраменко Вячеслав Леонидович, Avramenko Vyacheslav Leonidovich) – кандидат технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», зав кафедри Технології пластичних мас та біологічно активних полімерів, м. Харків, Україна, e-mail: avramenko@kpi.kharkov.ua.

Близнюк Олександр Вікторович (Близнюк Олександр Вікторович, Blyznyuk Aleksandr Viktorovych) - кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технології пластичних мас і біологічно активних полімерів; тел .: (050) 964-89-22; e-mail: avb@kpi.kharkov.ua.

Підгорна Лідія Пилипівна (Подгорная Лидия Филипповна, Pidhorna Lidiya Pylypivna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри Технології пластичних мас та біологічно активних полімерів, м. Харків, Україна, e-mail: podgornaya@kpi.kharkov.ua.

Черкашина Ганна Миколаївна (Черкашина Анна Николаевна, Cherkashina Hanna Nikolaevna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри Технології пластичних мас та біологічно активних полімерів, м. Харків, Україна, e-mail: annikcherkashina@gmail.com.

Рассоха Олексій Миколаевич (Рассоха Алексей Николаевич, Rassokha Olexii Mikolaevich) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри Технології пластичних мас та біологічно активних полімерів, м. Харків, Україна, e-mail: rassan2000@ukr.net.

Коломієць Тамара Володимірівна (Коломиец Тамара Владимировна, Kolomietz Tamara Volodymirovna) – кандидат технічних наук, приватний підприємець, м. Харків, Україна; e-mail: Kolomietz@gmail.com.

Л. В. КРИЧКОВСЬКА, Є. А. ЄЛНАГГАР, В. Л. ДУБОНОСОВ

ПОШУКИ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ЕЛЮАЦІЇ НАФТОПРОДУКТІВ З ВОДИ

Не існує єдиного способу повного усунення нафти з водної поверхні. Вирішення цього завдання здійснюється на основі комплексної технології поетапної локалізації, збору і ліквідації нафти на всіх стадіях її розливу по поверхні. Сорбційні способи на основі хімічно нейтральних матеріалів дозволяють вирішувати задачу усунення нафти екологічно чистим методом. Нафтопоглинаючі сорбенти можуть бути використані практично на всіх етапах боротьби з нафтовими розливами. З нафтопоглинаючих сорбентів найбільш перспективні сорбенти з рослинних відходів, так як, з одного боку, при попаданні їх в навколишнє середовище, вони не можуть завдати їй екологічної шкоди з огляду на їх природне походження, а з іншого боку, їх виробництво дозволяє вирішувати проблему утилізації відходів сільськогосподарської продукції. До високопористих сорбентів відносяться: активне вугілля, низькоплотні вуглецеві і графітові матеріали, матеріали на основі вуглецевих похідних.

Ключові слова: сорбенти відходи агропромислового комплексу, високопористі речовини, піроліз.

Л. В. КРИЧКОВСКАЯ, Е. А. ЭЛНАГГАР, В. Л. ДУБОНОСОВ

ПОИСКИ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ЭЛЮАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ ИЗ ВОДЫ

Не существует единого способа полного устранения нефти с водной поверхности. Решение этой задачи осуществляется на основе комплексной технологии поэтапной локализации, сбора и ликвидации нефти на всех стадиях ее разлива по поверхности. Сорбционные способы на основе химически нейтральных материалов позволяют решать задачу устранения нефти экологически чистым методом. Нефтепоглощающие сорбенты могут быть использованы практически на всех этапах борьбы с нефтяными разливами. Из нефтепоглощающих сорбентов наиболее перспективны сорбенты из растительных отходов, так как, с одной стороны, при попадании их в окружающую среду, они не могут нанести ей экологического вреда ввиду их естественного происхождения, а с другой стороны, их производство позволяет решать проблему утилизации отходов сельскохозяйственной продукции. К высокопористым сорбентам относятся: активные угли, низкоплотные углеродные и графитированные материалы, материалы на основе углеродных производных.

Ключевые слова: сорбенты отходы агропромышленного комплекса, высокопористые вещества, пролиз.

L. KRICHKOVSKAYA, E. A. ESSAM, V. L. DUBONOSOV

SEARCH FOR SORBENTS FOR THE ELUTION OF PETROLEUM PRODUCTS FROM WATER

There is no single way to completely eliminate oil from the water surface. The solution to this problem is based on the integrated technology of phased localization, collection and liquidation of oil at all stages of its spill over the surface. Sorption methods based on chemically neutral materials make it possible to solve the problem of eliminating oil using an environmentally friendly method. Oil absorbing sorbents can be used at almost all stages of the fight against oil spills. Of the oil-absorbing sorbents, the most promising sorbents are from plant waste, since, on the one hand, if they enter the environment, they cannot cause environmental harm due to their natural origin, and on the other hand, their production allows solving the problem of agricultural waste disposal.

Highly porous sorbents include: active carbons, low-density carbon and graphitic materials, materials based on carbon derivatives

Keywords: sorbent waste of the agro-industrial complex, highly porous substances, pyrolysis.

Введение. Методы и средства борьбы с нефтяными загрязнениями определяются сложным составом нефти и нефтепродуктов и процессами физико-химических преобразований при попадании их в окружающую среду.

Нефть – сложное природное образование, состоящее из углеводородов (метановых, нафтеновых и ароматических) и неуглеводородных компонентов (в основном кислородных, сернистых и азотистых соединений). Элементарный состав нефти: 82,5–87 % C; 11,5–14,5 % H; 0,05–0,35, редко свыше 8 % S; 0,02–1,8 % N и др. Химический состав нефти различных месторождений колеблется в очень широких пределах, и говорить о ее среднем составе можно только условно.

Кислородные, сернистые, азотистые и другие производные углеводородов являются основной составной частью асфальто-смолистых веществ нефти.

Они характеризуются высокими плотностями (часто более единицы), темной окраской, относительной химической нестабильностью при воздействии повышенной температуры, кислорода, адсорбентов и т.д. В состав асфальто-смолистых веществ входит весьма широкая гамма веществ, химическая природа которых в настоящее время еще не ясна. Молекулярные веса наиболее тяжелых соединений достигают нескольких тысяч. Отношение числа атомов водорода к числу атомов углерода у асфальто-смолистых веществ часто бывает меньше единицы.

Процесс испарения (переход в атмосферу компонентов нефти с низкими температурами кипения) наиболее интенсивно происходит в течение нескольких первых часов после разлива. При этом нефть теряет в первую очередь компоненты с меньшим количеством атомов углерода. После разлива в течение нескольких дней испаряется около 25 %, а в

© Л. В. Кричковская, Е. А. Элнаггар, В. Л. Дубонос, 2019

течение нескольких недель до 40–50 % нефти. В результате испарения плотность оставшейся нефти увеличивается и может превысить плотность воды, а, следовательно, она начнет тонуть. Испарению подвергаются алифатические углеводороды, в то время как наиболее токсичные ароматические соединения не испаряются.

Процесс растворения, при котором компоненты нефти с низким молекулярным весом переходят в объем воды значительно более длителен. При этом процессу растворения подвергаются не только сами компоненты нефти, но и продукты их окисления. Наряду с испарением, растворением и эмульгированием нефти под действием кислорода, солнечного света и микроорганизмов происходит процесс ее окисления.

Сущность физико-химических способов заключается в применении различных агентов для: сдерживания растекания нефтяной пленки по водной поверхности, гелеобразования, отверждения, сорбирования или диспергирования углеводородов.

Удаление нефти с помощью химических соединений – диспергентов нашло применение при разливах нефти на море. К диспергентам относятся различные растворители и вещества, образующие эмульсию, которые химически воздействуют на молекулы углеводородных соединений и изменяют их поверхностное натяжение. Наибольшее число этих соединений относится к алкилбензолсульфонатам натрия, которые отличаются по длине углеродной цепи, связанной с бензольным кольцом. К настоящему времени разработаны и испытаны десятки диспергирующих средств, но практическое использование их наталкивается на определенные трудности, в том числе и возможные негативные экологические последствия, так как токсичность диспергентов для морских организмов часто выше, чем у самой нефти, и широкое применение диспергентов только усугубляет поражающее действие нефтяного загрязнения на гидробионты.

Чисто физическим является способ ликвидации нефтяного загрязнения на основе физической сорбции нефти на поверхности сорбента или в его поровом пространстве. Сорбенты существуют в виде порошков, гранул, лоскутов или устройств, собранных из сорбционных материалов [1].

Самыми доступными неорганическими сорбентами являются глина и кизельгур (диатомит). Ограниченное применение имеет также песок.

Существенным недостатком этих сорбентов является то, что они после использования выпускают нефть, загрязняя окружающую среду. Являясь недорогими материалами и будучи в наличии в достаточных количествах, эти сорбенты имеют большой удельный вес и малую сорбционную емкость [1].

Эти вещества или композиции на их основе распыляются на поверхность разлитой нефти. Образовавшиеся при этом тяжелые хлопья смеси порошка с нефтью оседают на дно водоема, где медленно разлагаются нефтеокисляющими микроорганизмами. Недостатком способа следует считать тот

факт, что нефтепродукты не удаляются из водоема, а всего лишь осаждаются на его дно, поражая при этом донные отложения. Кроме того, существует постоянная опасность всплытия осажденной нефти.

Чаще используются нефтепоглощающие сорбенты, способные плавать на поверхности воды как в свободном, так и в насыщенном нефтью состоянии. Использование такого вида адсорбентов в сочетании с механическим удалением его из зоны очистки представляется наиболее рациональным.

В настоящее время в качестве плавающих поглотителей нефти используется довольно много различных веществ природного происхождения, например, древесная щепа, древесные опилки, пробка, сено, солома, модифицированный или переработанный торф, бумага, шерсть, размолотая кукурузная лужга, рисовая и гречневая шелуха, вспученный вермикулит, вспученный перлит и пемза, смеси морденита и перлита.

Природные материалы во многих случаях не могут удовлетворять постоянно возрастающим требованиям к качеству очистки. Поэтому в последнее десятилетие получили развитие методы удаления нефти с использованием специально синтезированных пористых полимерных материалов, например, пенополиуретанов и пенополистиролов, которые иногда активируют путем обработки кислотами или модификаторами, повышая при этом их сорбционную емкость.

Широкому применению полимерных пористых нефтепоглощающих материалов препятствует их высокая стоимость и острая дефицитность. Поэтому в последние годы начало развиваться модифицирование неорганических материалов органическими веществами с целью повышения нефтепоглощающей емкости получаемых продуктов. Стоимость таких адсорбентов относительно невелика, технология довольно проста и может быть реализована в различных районах страны.

Широко распространенные реагентные методы в очистке нефтесодержащих сточных вод наряду с коагуляцией и флокуляцией включают адсорбцию. Адсорбция – это практически единственный метод, позволяющий очищать загрязненные воды от нефтепродуктов до любого требуемого уровня без внесения в воду каких-либо вторичных загрязнений.

Чаще других сорбентов используется гранулированный активированный уголь, имеющий частицы размером 0,10 мм, на 85–90 % состоящий из углеводов и способный самопроизвольно отделяться от воды. Исходным сырьем для получения активированного угля служат практически любые углеродосодержащие материалы: уголь, торф, древесина и др.

Методы анализа. Измерения проводили с использованием стандартных гостированных методик, которые позволили с высокой степенью точности и достоверности провести необходимые измерения и получить воспроизводимые результаты.

Определение концентрации вещества в анализируемой пробе фотометрическим методом, включает в себя несколько стадий:

1. Растворение пробы и перевод определяемого компонента в окрашенное (светопоглощающее) соединение.

2. Разложение монохроматором света от источника освещения на отдельные спектральные компоненты, направляемые на кювету с определяемым веществом или раствором сравнения. Выбор оптимальных условий фотометрирования (длина волны, толщина кюветы, оптическая плотность).

3. Определение оптической плотности определяемого вещества n , стандартных растворов, а затем построение градуировочного графика;

Методы абсорбционной спектроскопии отличаются высокой чувствительностью, избирательностью, а также позволяют проводить измерения в сложных пробах без предварительного разделения сложных смесей. Данный метод находит широкое применение в экологических исследованиях при анализе проб воздуха, воды, отходов [3].

Массовую концентрацию нефтепродуктов в пробе воды, C , мг/дм³, рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{C_m \cdot V_s}{V_b},$$

где C_m – массовая концентрация нефтепродуктов в элюате (показание концентратомера), мг/дм³;

V_b – объем четыреххлористого углерода, использованного для проведения экстракции, см³, $V_b = 30$ см³;

V_s – объем пробы воды, взятой для анализа см³.

В случае разбавления элюата или экстракта показание прибора (C_m) нужно умножать на кратность их разбавления.

Результаты измерений массовой концентрации нефтепродуктов в анализируемых пробах сточных вод в документах, предусматривающих их использование, представляются в виде:

$$C \pm A,$$

где C – массовая концентрация нефтепродуктов в воде, мг/дм³;

A – абсолютная погрешность измерения массовой концентрации нефтепродуктов, мг/дм³, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Значение Δ рассчитывается по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot C,$$

где δ – доверительные границы относительной погрешности измерения массовой концентрации нефтепродуктов.

Одной из важных характеристик капиллярного впитывания является ее скорость V , которая определяется соотношением между величиной капиллярного давления и вязким сопротивлением течению жидкости в капилляре. Скорость изменяется со временем впитывания, и для вертикально расположенного капилляра [4]:

$$v(t) = \frac{r^2}{8\eta h(t)} \left[\frac{2\sigma_{23} \cos \theta}{r} - \rho_2 g h(t) \right],$$

где η – коэффициент вязкости жидкости; $h(t)$ – положение мениска в момент времени t

При впитывании в горизонтальный капилляр

эффективность действия сорбента определяется характеристиками сорбента (свойства поверхности сорбента, объем порового пространства, радиус пор), свойствами жидкости (поверхностное натяжение, ее вязкость, плотность) и свойствами, характеризующими взаимодействие между жидкостью и поверхностью сорбента – смачиваемость поверхности сорбента впитываемой жидкостью (угол смачивания). От этих величин зависит скорость впитывания и сорбционная емкость сорбента (максимально возможное количество жидкости, поглощенной единицей массы сорбента).

Так как удельные поверхностные энергии (коэффициенты поверхностного натяжения) определяются соотношениями сил, действующих на молекулы, находящимися в объеме и на поверхности каждой из фаз, то задача управления смачиванием состоит в изменении баланса между этими силами [4,5]. Для очистки водных растворов характерны конкуренция двух видов межмолекулярных взаимодействий: гидратация молекул адсорбтива, то есть взаимодействия их с молекулами воды в растворе, и взаимодействие молекул адсорбтива с адсорбентом. Разность этих двух процессов представляет собой энергию, с которой извлеченное из раствора вещество удерживается частицами погруженного в раствор адсорбента [3].

Изложение экспериментального материала.

Получение пористой структуры сорбентов осуществляется: либо формированием материала из порошков с помощью различных связующими; либо созданием открытых каналов в исходном сырье путем удаления из его порового объема влаги и летучих и частично аморфных включений, либо (при создании вспененных полимеров из синтетических смол) использованием порообразователей (газообразователей).

Пористость сорбционная и закрытая являются техническими параметрами, определяющими технологию сорбционной ликвидации нефтяного разлива. Третьим техническим условием применения сорбента является условие его плавания по поверхности воды.

Так как способность сорбентов поглощать обусловлена наличием развитой поверхности с большим числом активных центров и значительным поровым объемом, то в основе технологии их получения лежат принципы формирования пористой структуры и поверхности, обеспечивающей получение продуктов с указанными свойствами.

При производстве активированного угля вначале исходный материал подвергают термической обработке без доступа воздуха (пиролизу), в результате чего из него удаляются летучие (влаги и частично смола) и образуется продукт с высокой пористостью (до 85%), но с малой удельной поверхностью (порядка нескольких м²/г).

Физико-химические характеристики углеродных сорбентов и активных углей существенно зависят не только от вида исходного сырья, но и от режимов карбонизации и активации. В качестве исходного сырья была выбрана лузга подсолнечника и риса. Для оптимизации режимов обработки и разработки промыш-

ленных установок по производству сорбентов были проведены исследования физико-химические свойства исходного сырья и производимого продукта [5–7].

Спектрофотометрически определены компоненты минеральной составляющей сорбентов. Исследования показали, что получаемые сорбенты отличаются по своей природе: минеральной составляющей (соединения кремния и соединения кальция).

При температурах карбонизации, не превышающих 400 °С, получили мезопористые сорбенты, которые можно использовать для очистки гидросферы от нефти и нефтепродуктов. Сравнение проводили с лузгой риса.

Характеристики поверхности и пористой структуры представлены в табл. 1.

Оптимальными условиями карбонизации и активации первичных углей для производства активного угля, который можно использовать в качестве носителя солевых катализаторов, оказались следующие: температура активации 850 °С, скорость подачи азота 0,2 нл/мин на 500 г угля.

Исследование степени очистки воды от нефти с помощью сорбентов проводились в лаборатории.

Сорбенты засыпали в колонки на высоту столба 6 см. Через колонку пропускали по 1 литру воды с исходным содержанием нефти 36,0 мг/л.

Фиксировали время прохождения воды через колонку с сорбентом. Остаточное содержание нефти в воде после прохождения через колонку определяли гравиметрическим методом по весовому остатку нефтепродукта (табл. 2).

Наибольшую эффективность очистки воды от нефти при пропускании её через колонку с сорбентом показали активированный сорбент из шелухи подсолнечника с нанотрубками – степень очистки воды 91 и 92 %.

Водно-нефтяные смеси пропускались через установку, содержащую сорбент, и очищенные пробы воды подвергались анализу на остаточное содержание нефти. Количественные характеристики используемых водно-нефтяных смесей приведены в табл. 3. Условия проведения динамического эксперимента: скорость тока смеси вода-нефть через сорбент 150 мл/мин, температура воды – 12 °С. Отбор проб на определение остаточного содержания нефти осуществлялся из последних 100 мл смеси, прошедшей сорбент.

Результаты анализа проб воды, полученных после очистки водно-нефтяных смесей, показал, что суммарная концентрация нефтепродуктов даже в пробе с максимальной насыщенностью не превышает 0,03 мг/л.

Испытания показали, что разрабатываемый сорбент является эффективным средством очистки воды, загрязненной нефтепродуктами. Концентрация нефтепродуктов в пробах воды до фильтрации составляла 10, 25, 40 мг/л, а после фильтрации через сорбент не превышала 0.05 мг/л.

Результаты испытаний представлены табл. 4.

Таблица 1 – Характеристики структуры сорбентов

Образец	$W_{01}, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot 10^{-2}$	$W_{02}, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot 10^{-2}$	$V_1 \cdot 10^6$	$V_2 \cdot 10^6$	$S_{уд.} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
из лузги риса	2,56	0,67	1,67	1,03	99,4
из шелухи подсолнечника	3,22	0,36	0,90	2,20	101,60

Таблица 2 – Степень очистки воды от нефти с помощью разных сорбентов

Испытуемые сорбенты	Вес сорбента, г	Время прохождения через сорбент, мин	Содержание нефти в воде, мг/л		Степень очистки от нефти, %
			начальное	остаточное	
Сорбент из шелухи риса	12,4	25	35,6	15,5	56,5
Сорбент из шелухи подсолнечника	9,9	20	35,6	17,1	92,9

Таблица 3 – Содержание воды и нефти в смесях и количество используемого в установке для очистки воды сорбента

Проба	Содержание компонентов		Количество сорбента, г
	Вода	нефть	
1	1000	0,5	5
2	1000	5,0	5
3	600	14,0	5
4	1000	5,0	40
5	1000	15,0	40

Таблица 4 – Испытания сорбента для сбора нефтепродуктов в лабораторных условиях

	Испытанный продукт	Вес нефтепродукта, г	Вес сорбента, г	Отношение нефть-сорбент	Экспозиция (часы)
1	Нефть	3,525	1,125	1:0,3	3,0
2	Нефть	4,778	2,008	1:0,4	2,5

В табл. 5 приведены результаты испытания сорбентов из отходов сельскохозяйственного производства на степень извлечения нефтепродуктов из воды.

Таблица 5 – Сорбция нефтепродуктов различными сорбентами

№	Сорбент	Степень извлечения нефтепродукта, %
1	Отходы риса	41,3
2	Отходы подсолнечника	99,2

Исследования процесса сорбции нефтепродуктов различными сорбентами в лаборатории проводились в режиме флотации. Полученные данные дают основание делать выводы о перспективности использования отходов с/х производства при разработке сорбентов для очистки воды от нефтепродуктов.

Выводы. Эффективность нефтепоглощающих сорбентов определяется в основном их открытым поровым объемом, размером пор.

Список литературы

1. Артемов А.В., Пинкин А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений // Вода: химия и экология. – 2008, №1. – С.19-25.
2. Тарнопольская М.Г. Фильтрующие материалы для очистки воды от нефтепродуктов и критерии их выбора // Вода и экология: проблемы и решения. -2005. №3. – С.74-79.
3. Передерий М.А., Сиротин П.А., Казаков В.А. Хотуляева В.Н. Безотходная переработка бурых углей в пористые углеродные материалы различного назначения // Химия твердого топлива. 2002. №6. – С.19-27
4. Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В. Углеродные адсорбенты из древесных отходов в процессе очистки фенолсодержащих вод // Химия растительного сырья. 2004. №2. – С. 67-71
5. Багровская Н.А., Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Лилин С.А. Сорбционные свойства древесных опилок. // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т.14., №1. – С.1-7
6. Валинурова Э.Р., Гимаева А.Р., Кудашева Ф.Х. Исследование процесса сорбции ионов хрома (III) и хрома (VI) из воды активированными углеродными адсорбентами // Вестник Башкирского университета. 2009. Т. 14. Вып. 12. С. 385-388.
7. Лапушова Л. А., Васильев С. И. Результаты исследования структуры полимерных сорбентов «Униполимер-М» для ликвидации техногенных разливов нефти и нефтепродуктов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2015. № 6. С. 17–21.
8. Васильев С. И., Лапушова Л. А., Мелкозеров В. М., Матвейкина Я. В., Горбунова Л. Н. Результаты исследования гидрофильности полимерных сорбентов серии «Униполимер» // Системы. Методы. Технологии. 2016. № 1 (29). С. 135–139.
9. Маггеррамов А. М., Азизов А. А., Алошманов Р. М., Керимова Э. С., Буниятзаде И. А. Использование полимеров в качестве сорбентов // Молодой учёный. 2015. Т. 8 4, № 4. С. 38–41.
10. Бухарова Е. А., Татаринцева Е. А., Олышанская Л. Н. Исследование сорбционных свойств материала на основе полиэтилентерефталата для очистки сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов // XXI век : итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. Пенза : Изд-во Пенз. гос. технол. ун-та, 2014. № 1 (17). С. 118–122.
11. Коган В. Е., Згонник П. В., Шахпаронова Т. С., Черняев В. А. Кинетика нефтепоглощения стеклообразными сорбентами органической природы // Междунар. науч.-исслед. журн. 2016. № 5 (47), ч. 5. С. 104–107.
12. Коган В. Е. Стеклообразные пеноматериалы неорганической и

органической природы и перспективы очистки окружающей среды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами // Записки Горного института. 2016. Т. 218. С. 331–338.

13. Коган В. Е., Згонник П. В., Шахпаронова Т. С., Суворова З. В. Характер кинетических кривых нефтепоглощения стеклообразными сорбентами органической природы как функция структурных особенностей используемого полимера // Междунар. науч.-исслед. журн. 2017. № 6-2 (60). С. 88–93.
14. Маркин В. И., Курланова С. В., Ильичева Т. Н., Базарнова Н. Г., Колосов П. В. Биоразлагаемые сорбенты нефти // Биотехнология и общество в XXI веке : сб. ст. Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2015. С. 207–209.
15. Аккулова З. Г., Амирханова А. К., Жакина А. Х., Василец Е. П., Арнт О. В., Кудайберген Г. К. Физико-химические свойства гуминовых нефтесорбентов // Изв. науч.-техн. о-ва «КАХАХ». 2017. № 1 (56). С. 19–27.
16. Пат. 2528863 РФ. Биоразлагаемый композиционный сорбент нефти и нефтепродуктов / Дедов А. Г., Иванова Е. А., Белоусова Е. Е., Кашеева П. Б., Карпова Е. Ю., Идиатулов Р. К., Кирпичников М. П., Лобакова Е. С., Васильева С. Г., Соловченко А. Е. ; опубл. 2014. Бюл. № 26.

References (transliterated)

1. Artemov A.V., Pinkin A.V. Sorbczionny'e tekhnologii ochistki vody` ot neftyany`kh zagryaznenij //Voda: khimiya i e`kologiya. – 2008, #1.-S.19-25.
2. Tarnopol'skaya M.G. Fil'truyushhie materialy` dlya ochistki vody` ot nefteproduktov i kriterii ikh vy'bora //Voda i e`kologiya: problemy` i resheniya. -2005. #3. – S.74-79.
3. Perederij M.A., Sirotin P.A., Kazakov V.A. Khotulyaeva V.N. Bezotkhodnaya pererabotka bury`kh uglej v poristy`e uglerodny`e materialy` razlichnogo naznacheniya //Khimiya tverdogo topliva. 2002. #6. – S.19-27
4. Eremina A.O., Golovina V.V., Ugaj M.Yu., Rudkovskij A.V. Uglerodny`e adsorbenty` iz drevesny`kh otkhodov v processe ochistki fenolsoderzhashhikh vod //Khimiya rastitel'nogo sy`ra. 2004. #2. – S. 67-71
5. Bagrovskaya N.A., Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Lilin S.A. Sorbczionny`e svojstva drevesny`kh opilok. //Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitiya. 2006. T.14., #1. –S.1-7
6. Valinurova E`R., Gimaeva A.R., Kudasheva F.Kh. Issledovanie processa sorbczii ionov khroma (III) i khroma (VI) iz vody` aktivirovanny`mi uglerodny`mi adsorbentami// Vestnik Bashkirskego universiteta. 2009. T. 14. Vy`p. 12. S. 385-388.
7. Lapushova L. A., Vasil'ev S. I. Rezul'taty` issledovaniya struktury` polimerny`kh sorbentov «Unipolimer-M» dlya likvidacii tekhnogenny`kh razlivov nefi i nefteproduktov // Zashhita okruzhayushhej sredy` v neftegazovom komplekse. 2015. # 6. S. 17–21.
8. Vasil'ev S. I., Lapushova L. A., Melkozerov V. M., Matvejkina Ya. V., Gorbunova L. N. Rezul'taty` issledovaniya gidrofil'nosti polimerny`kh sorbentov serii «Unipolimer» // Sistemy`. Metody`. Tekhnologii. 2016. # 1 (29). S. 135–139.
9. Magerramov A. M., Azizov A. A., Alosmanov R. M., Kerimova E`. S., Buniyatzade I. A. Ispol'zovanie polimerov v kachestve sorbentov // Molodoy uchyony`j. 2015. T. 8 4, # 4. S. 38–41.
10. Bukharova E. A., Tatarinczeva E. A., Ol'shanskaya L. N. Issledovanie sorbczionny`kh svojstv materiala na osnove polie`tilentereftalata dlya ochistki stochny`kh vod ot nefteproduktov i ionov tyazhely`kh metallov // XXI vek : itogi proshlogo i problemy` nastoyashhego plyus. Penza : Izd-vo Penz. gos. tekhnol. un-ta, 2014. # 1 (17). S. 118–122.
11. Kogan V. E., Zgonnik P. V., Shakhparonova T. S., Chernyaev V. A. Kinetika neftepgloshheniya stekloobrazny`mi sorbentami organicheskoy prirody` // Mezhdunar. nauch.-issled. zhurn. 2016. # 5 (47), ch. 5. S. 104–107.
12. Kogan V. E. Stekloobrazny`e penomaterialy` neorganicheskoy i organicheskoy prirody` i perspektivy` ochistki okruzhayushhej sredy` ot zagryaznenij nefi`yu i nefteproduktami // Zapiski Gornogo instituta. 2016. T. 218. S. 331–338.
13. Kogan V. E., Zgonnik P. V., Shakhparonova T. S., Suvorova Z. V. Kharakter kineticheskikh krivy`kh neftepgloshheniya stekloobrazny`mi sorbentami organicheskoy prirody` kak funkcziya struktury`kh osobennostej ispol' zuemogo polimera // Mezhdunar. nauch.-issled. zhurn. 2017. # 6-2 (60). S. 88–93.

14. Markin V. I., Kurlanova S. V., Il'icheva T. N., Bazarnova N. G., Kolosov P. V. Biorazlagaemy`e sorbenty` nefti // Biotekhnologiya i obshhestvo v XXI veke : sb. st. Barnaul : Izd-vo Alt. un-ta, 2015. S. 207–209.
15. Akkulova Z. G., Amirkhanova A. K., Zhakina A. Kh., Vasilecz E. P., Arnt O. V., Kudajbergen G. K. Fiziko-khimicheskie svojstva guminovy`kh neftesorbentov // Izv. nauch.-tekhn. o-va «KAKhAKh». 2017. # 1 (56). S. 19–27.
16. Pat. 2528863 RF. Biorazlagaemy`j kompozicionny`j sorbent nefti i nefteproduktov / Dedov A. G., Ivanova E. A., Belousova E. E., Kashheeva P. B., Karpova E. Yu., Idiatulov R. K., Kirpichnikov M. P., Lobakova E. S., Vasil`eva S. G., Solovchenko A. E. ; opubl. 2014. Byul. # 26.

Надійшла (received) 03.09.19.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Кричковська Лідія Василівна (Кричковская Лидия Васильевна, Krichkovskaya Lidiya) – доктор біологічних наук, професор кафедри органічного синтезу і нанотехнологій: <https://orcid.org/0000-0001-2345-6789>; e-mail: krichkovska@kpi.kharkov.ua, м. Харків, Україна.

Єссам Ахмед Єлнаггар (Ессам Ахмед Элнаггар, ElnaggarAchmed Essam) – аспірант, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедри органічного синтезу і нанотехнологій; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1825-0097>; e-mail: krichkovska@kpi.kharkov.ua, м. Харків, Україна.

Дубоносів Володимир Леонідович (Дубоносев Володимир Леонідович, Dubonosov Vladimir Leonidovich) – кафедри органічного синтезу і нанотехнологій Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1825-0088>; e-mail: krichkovska@kpi.kharkov.ua.

Г. М. ШАБАНОВА, А. М. КОРОГОДСЬКА, О. О. ГАПОНОВА, Р. М. ВОРОЖБИЯН

МІКРОСКОПІЯ КЛІНКЕРУ МОДИФІКОВАНОГО ГЛІНОЗЕМНОГО ЦЕМЕНТУ

У теперішній час дуже гостро стоїть проблема ресурсозбереження. Для виробництва жароміцного цементу основним компонентом є дороге коштовний глинозем, запаси якого не безмежні. Тому запропоновано як кальцієвмісний компонент вводити відходи водоочищення, а як глиноземвмісний компонент – відходи відбракованого носія каталізатора К-905 Д2 і відходи відпрацьованого носія каталізатора ГІАП 3-6, які використовуються ПрАТ «Северодонецьке об'єднання Азот». За результатами проведених експериментальних досліджень встановлено, що основними клінкерними мінералами глиноземистого цементу, отриманого на основі шламу водоочищення і відходів носіїв каталізатора є моноалюмінат кальцію, діалюмінат кальцію та нікелева шпінель. Присутності гідралічно інертного геленіту можна уникнути при використанні методу плавлення. Оптимальними параметрами синтезу цементів є температура 1380 - 1400 °С з ізотермічної витримкою при максимальній температурі 3 години. Саме такі технологічні параметри синтезу забезпечують повне протікання реакцій фазаутворення. За результатами проведених експериментальних досліджень як оптимальний обрано склад, що вміщує шлам водоочищення та відбракований носій каталізатора К-905 Д2 в співвідношенні 50÷50, який показує підвищені характеристики міцності при всіх умовах і термінах тверднення. За допомогою електронної мікроскопії (JSM-840 scanning microscope) досліджені отримані поверхні сколів клінкеру експериментальної партії. Встановлено, що структура відколу клінкеру глиноземного цементу представлена, в основному, рівномірно розташованими включеннями різної форми сіро-зеленого кольору. Клінкер щільно спечений з рівномірною кристалічною поверхнею, пор фактично не спостерігається. Переважна більшість в структурі клінкеру коричневих кольорів свідчить про повне протікання процесу фазаутворення.

Ключові слова: глиноземвмісний компонент, моноалюмінат кальцію, діалюмінат кальцію, нікелева шпінель, шлам водоочищення, структура відколу клінкеру, кристалічна поверхня, фазаутворення.

Г. Н. ШАБАНОВА, А. Н. КОРОГОДСКАЯ, Е. А. ГАПОНОВА, Р. М. ВОРОЖБИЯН

МИКРОСКОПИЯ КЛИНКЕРА МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

В настоящий момент очень остро стоит проблема ресурсосбережения. Для производства высокоогнеупорного цемента основным компонентом является дорогостоящий глинозем, запасы которого не безграничны. Поэтому предложено в качестве кальцийсодержащего компонента вводить отходы водоочистки, а в качестве глиноземсодержащего компонента – отходы отбракованного носителя катализатора К-905 Д2 и отходы отбракованного носителя катализатора ГИАП 3-6, которые используются ЧАО «Северодонецкое объединение Азот». По результатам проведенных экспериментальных исследований установлено, что основными клинкерными минералами глиноземистого цемента на основе шлама водоочистки и отходов носителей катализатора являются моноалюминат кальция, диалюминат кальция и никелевая шпинель. Присутствия гидравлически инертного геленита можно избежать при использовании метода плавления. Оптимальными параметрами синтеза цементов является температура 1380 – 1400 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре 3 часа. Именно такие технологические параметры синтеза обеспечивают полное протекание реакций фазообразования. По результатам проведенных экспериментальных исследований в качестве оптимального выбран состав, состоящий из шлама водоочистки и отбракованного носителя катализатора К-905 Д2 в соотношении 50÷50, имеющий повышенные прочностные характеристики во всех условиях и сроках твердения. При помощи электронной микроскопии (JSM-840 scanning microscope) исследованы полученные поверхности сколов клинкера экспериментальной партии. Установлено, что структура скола клинкера глиноземистого цемента представлена, в основном, равномерно расположенными включениями разной формы серо-зеленого цвета. Клинкер плотно спеченный с равномерной кристаллической поверхностью, пор как таковых не наблюдается. Преобладание в структуре клинкера коричневых цветов свидетельствуют о полном протекании процесса фазообразования.

Ключевые слова: глиноземсодержащий компонент, моноалюминат кальция, диалюминат кальция, никелевая шпинель, шлам водоочистки, структура скола клинкера, кристаллическая поверхность, фазообразование.

H. SHABANOVA, A. KOROHODSKA, O. GAPONOVA, R. VOROZHBIAN

MICROSCOPIC RESEARCHES OF MODIFIED ALUMINA CEMENT CLINKER

Nowadays, the problem of resource serving is a topical. For the production of high refractory cement, the main component is expensive alumina, whose reserves are limited. Therefore, a waste water treatment (as a calcium-containing component), and waste of a rejected catalyst carrier K-905 D2 and waste spent catalyst carrier GIAP 3-6 (as an alumina-containing component) used by PJSC "Severodonetsk Association Azot" are proposed. According to the results of experimental studies, it was found that the main clinker minerals of alumina cement based on water treatment slurry and catalyst carrier waste are calcium monoaluminate, calcium dialuminate and nickel spinel. The presence of hydraulically inert gelenite can be avoided by using the melting method. The optimal parameters for the cements synthesis is a temperature of 1380 - 1400 °C with isothermal exposure at a maximum temperature of 3 hours. The complete course of phase formation reactions by such technological synthesis parameters is ensured. The composition consisting of water treatment sludge and rejected catalyst carrier K-905 D2 in the ratio of 50÷50 are selected as the optimal one. The composition has increased strength characteristics in all conditions and hardening periods according to the results of experimental studies. Using electron microscopy (JSM-840 scanning microscope), the obtained clinker cleaved surfaces of the experimental batch were investigated. It has been established that the structure of the alumina cement clinker is represented mainly by uniformly distributed inclusions of various shapes of gray-green color. The clinker is densely sintered with a uniform crystalline surface, pores as such are not observed. The predominance of brown colors in the clinker structure indicates the complete progress of the phase formation process.

Key words: alumina-containing component, calcium monoaluminate, calcium dialuminate, nickel spinel, water treatment slurry, clinker cleavage structure, crystalline surface, phase formation.

© Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, Е. А. Гапорова, Р. М. Ворожбян, 2019

Введение. Производство глиноземистого цемента в настоящее время является очень актуальным и этому вопросу уделяется особое внимание, так как это вяжущее обладает особыми свойствами: высокой прочностью, огнеупорностью, возможностью эксплуатации в высокотемпературных режимах, и устойчивого в агрессивных средах [1–4]. В настоящее время особое внимание уделяется разработкам вяжущих на основе некондиционного сырья и отходов химических производств, что позволит удешевить конечный продукт и расширить сырьевую базу Украины, улучшив тем самым и экологическую обстановку [5, 6]. С этой точки зрения представляют интерес отходы водоочистки и отходы носителей никелевых катализаторов ЧАО «Северодонецкое объединение Азот», в состав которых входят компоненты, аналогичные по составу с традиционными сырьевыми материалами. Это позволяет создавать новые тугоплавкие вяжущие материалы, которые способны эффективно противостоять разрушительному воздействию агрессивных сред и повышенных температур за счет образования при твердофазном синтезе гидравлически активных и шпинельных соединений.

Обзор предыдущих исследований. Для разработки ресурсосберегающей технологии и более полного использования отходов производства ЧАО «Северодонецкое объединение Азот» при получении глиноземистых цементов в качестве кальцийсодержащего компонента предложено вводить отходы водоочистки, а в качестве глиноземсодержащего компонента – отходы отбракованного носителя катализатора К-905 Д2 и отходы отработанного носителя катализатора ГИАП 3-6.

По результатам проведенных экспериментальных исследований установлено, что основными клинкерными минералами глиноземистого цемента на основе шлама водоочистки и отходов носителей катализатора являются моноалюминат и диалюминат кальция, а также никелевая шпинель. Присутствия гидравлически инертного геленита можно избежать при использовании метода плавления.

Оптимальными параметрами синтеза цементов с использованием шлама водоочистки и отходов носителей катализаторов является температура 1380 – 1400 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре 3 часа. Именно такие технологические параметры синтеза обеспечивают полное протекание реакций фазообразования.

По результатам проведенных экспериментальных исследований в качестве оптимального был выбран состав, состоящий из шлама водоочистки и отбракованного носителя катализатора К-905 Д2 в соотношении 50÷50, имеющий повышенные прочностные характеристики во всех условиях и сроках твердения [7, 8].

Методика исследований. Исследование фазового состава полученных клинкеров цементов проводилось с использованием методов физико-химического анализа – петрографического (поляризационный микроскоп МИН-8) и электронной микроскопии (JSM-840 scanning microscope) [9–12].

Результаты и обсуждение. Микроскопическими исследованиями (рис. 1) установлено, что структура скола клинкера глиноземистого цемента представлена, в основном, равномерно расположенными включениями разной формы серо-зеленого цвета. Клинкер плотно спеченный с равномерной кристаллической поверхностью, пор как таковых не наблюдается. Преобладание в структуре клинкера коричневых цветов свидетельствуют о полном протекании процесса фазообразования.

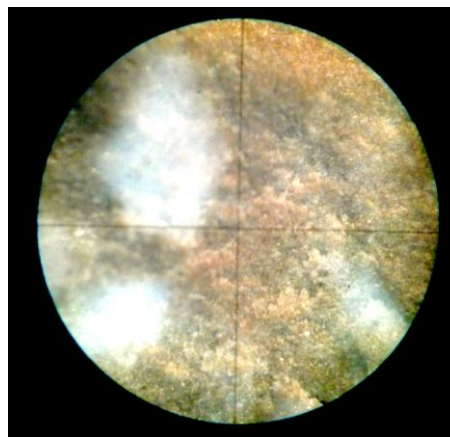


Рисунок 1– Микроструктура скола глиноземистого цемента (увеличение $\times 64$)

При помощи электронной микроскопии (JSM-840 scanning microscope) исследованы полученные поверхности сколов клинкера экспериментальной партии, сырьевая смесь состоящая из отбракованного носителя катализатора К-905 Д2 и шлама водоочистки в процентном соотношении 50/50.

Установлено, что при малом увеличении поверхность скола образца свидетельствует о высокой степени однородности материала: левая и правая половина микроснимка отличаются по отражающей способности из-за различной пространственной ориентации (линия их сопряжения проходит через центральную часть микрофотографии), они равномерно окрашены; поры округлой формы, в круглых порах отмечаются изолированные частицы с отличной от фона отражающей способностью; основное количество пор составляют меньше (< 10 мкм), равномерно рассредоточены и не сообщаются поры; остроугольные и извилистые поры – единичны (низ слева и правое поле несколько выше середины высоты снимка). На рис. 2 представлена поверхность скола образца.

В сколе образца рис. 3 отмечаются поры, образованные газовыми пузырьками (до 60 мкм в диаметре), вскрытыми в округлой и близкой к сферической форме. В центре микрофотографии отмечается длинная (до 150 мкм), нераскрывшаяся микротрещина, берущая начало от поверхности достаточно крупной (до 40 мкм) поры по центру снимка.

На поверхности скола выбран участок со значительным количеством пор. Как видно из микрофотографии рис. 4 основное количество пор носит закрытый характер, является результатом вскрытия газовых включений. Очевидно, что полной кольма-

тации пор в клинкерном материале не достигнуто вследствие недостаточного времени термообработки. Лишь в правом нижнем углу отмечается крупная извилистая и протяженная пора (~ 30 мкм), представленная «сростком» более мелких пор. В левой нижней части микрофотографии присутствует область (до 60 мкм в длину) скопления микрокристаллов никелевой шпинели с неразличимыми при увеличении $\times 500$ зернами (менее 1 мкм).

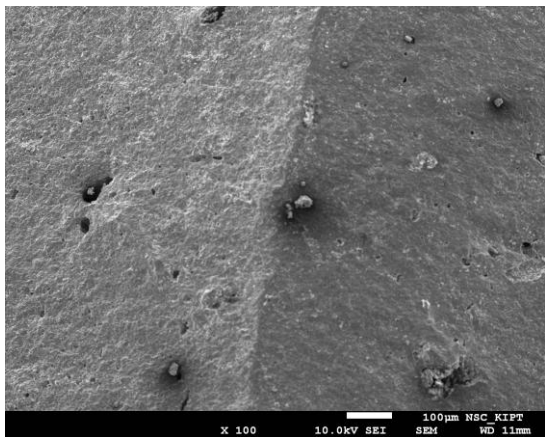


Рисунок 2 – Микроструктура скола глиноземистого цемента (увеличение $\times 100$)

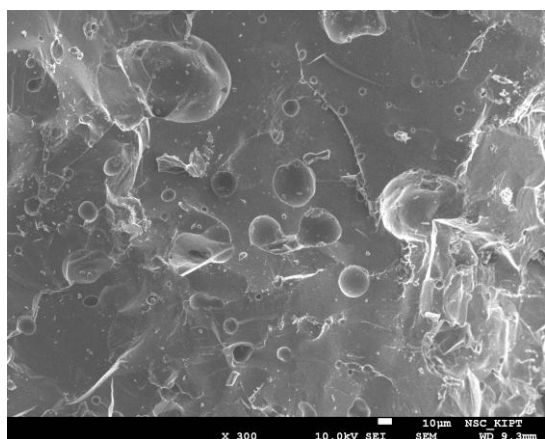


Рисунок 3 – Микроструктура скола глиноземистого цемента (увеличение $\times 300$)

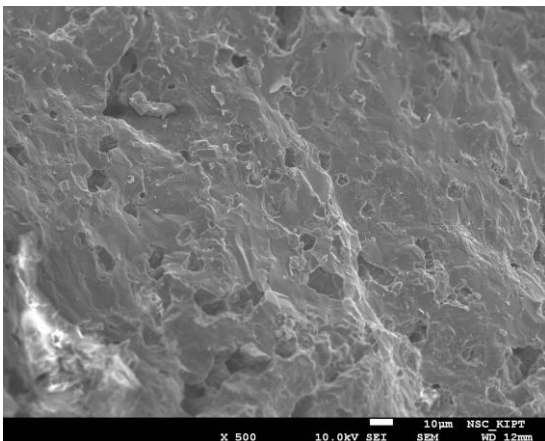


Рисунок 4 – Микроструктура скола глиноземистого цемента (увеличение $\times 500$)

При повышенной разрешительной способности микроскопа, представленной на рис. 5, на поверхности образца (участок 1) отмечается многочисленная микроскопия в форме изометричных ступенек, выделяющихся более значительной степенью отражения. Характер формы пор округлый. Вокруг пор и вблизи от них присутствует множественные частицы (в основном размере около 1 мкм), имеющие изометрическую форму. Некоторые из крупных пор значительно заполнены микрочастицами (левый верхний угол снимка). Несколько выше центра снимка наблюдается продолговатая пора с «затупленными» краями (5×2 мкм). Более крупная (до 10×5 мкм) микрочастица выглядит на снимке «полупрозрачной» (справа по центру) из-за сложности, ступенчатости сколков.

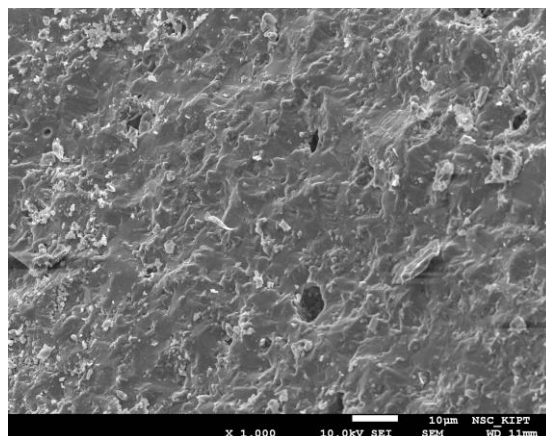


Рисунок 5 – Микроструктура скола глиноземистого цемента (участок 1, увеличение $\times 1000$)

На микрофотографии рис. 6 (участок 2) представлены «ступеньки» сложности скола, проходящие через скопления и одиночные крупные поры, и являющиеся концентраторами механических напряжений.

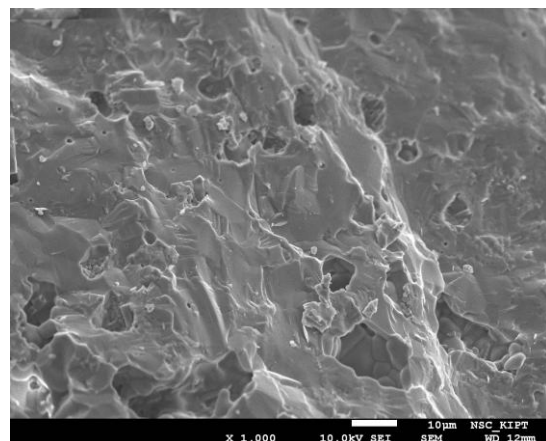


Рисунок 6 – Микроструктура скола глиноземистого цемента (участок 2, увеличение $\times 1000$)

На поверхности скола частицы рис. 7 с повышенной отражающей способностью видны отдельные кристаллы, которые распределены с определенной неравномерностью, часто прорастают в первое пространство матричной фазы и значительно заполня-

ют объем крупных пор. Вероятно, синтез дисперсных частиц реализуется по механизму реакций, протекающих с увеличением объема, что обуславливает выход из матричной фазы в поровое пространство.

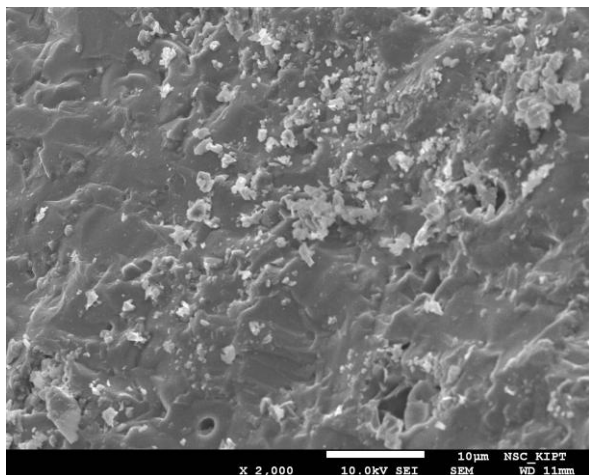


Рисунок 7 – Микроструктура скола глиноземистого цемента (увеличение $\times 2000$)

Кратность увеличения $\times 5500$ на рис. 8 позволяет зафиксировать отдельные изометричные частицы, являющиеся фазой, отличной от матрицы (из-за не большой отражательной способности и наличия четких границ раздела). Основное количество этих частиц (размером 1–2 мкм) локализовано вблизи структурных неоднородностей поверхности излома и на внутренней поверхности крупных пор. Некоторые частицы имеют плотный контакт с матричной фазой, что указывает на достижение оптимальных параметров синтеза клинкера.

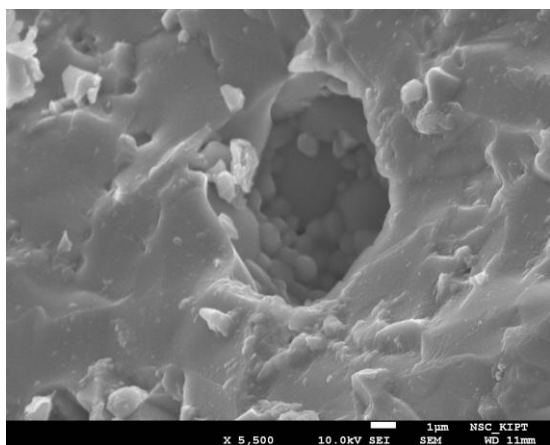


Рисунок 8 – Микроструктура скола глиноземистого цемента (увеличение $\times 5500$)

При очень высоком увеличении ($\times 23000$, рис. 9) у дисперсных частиц идентифицируется реликтовая огранка кристаллов, близкая к кубической (зерно $\sim 1 \times 1$ мкм в правом левом углу снимка). Совокупность ранее отмеченных особенностей внешних форм, отраженной способности и локализации, позволяет отнести дисперсные частицы к кристаллам никелевой шпинели.

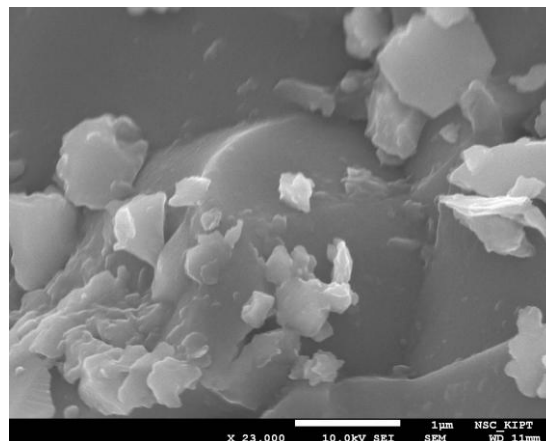


Рисунок 9 – Микроструктура скола глиноземистого цемента (увеличение $\times 23000$ раз)

Выводы. Таким образом, в результате микроскопических исследований установлено, что структура скола клинкера экспериментального глиноземистого цемента плотно спечена с мелкими округлыми порами скрытого характера, в которых встречаются включения, поры равномерно рассредоточены по поверхности клинкера. Преобладание в структуре клинкера коричневых цветов свидетельствуют о полном протекании процесса фазообразования.

Список литературы

1. Мельник М.Т. Огнеупорные цементы / Мельник М.Т., Илюха Н.Г., Шаповалова Н.Н. – К.: Высшая школа, 1984. – 121 с.
2. Кузнецова Т.В. Глиноземистый цемент / Т.В. Кузнецова, Й. Талабер. – М.: Стройиздат, 1988. – 265 с.
3. Пашенко О.О. В'яжучі матеріали / Пашенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. – К.: Вища школа, 1995. – 416 с.
4. Holterhoff A.G. Calcium aluminate cements / A.G. Holterhoff // Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – Vol. 73, № 6. – P. 90–91.
5. Утилизация металлургических шламов на аглофабриках Украины / И.М. Мищенко, Г.С. Клягин, Н.С. Хлапонин [и др.] // Металлург. – 2000. – № 6. – С. 30–31.
6. Зозуля П.В. Влияние примесных оксидов на качество высокоглиноземистых цементов / П.В. Зозуля, А.Б. Лященко, А.В. Каськова // Цемент. – 1996. – № 2. – С. 33–36.
7. Studying specific features of the hydration processes of alumina cements based on CaO – NiO – Al₂O₃ system compounds / Shabanova G.M., Vorozhbiyan R.M., Korohodska A.N., Tsapko N.S., Khrystych E.V., Shutynskyy O.G. // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2018. – No. 4. – Pp. 142-147.
8. Vorozhbiyan, R.M., Heat-Resistant Concrete Based on Alumina Cement from Substandard Raw Material / Vorozhbiyan, R.M., Shabanova, G.N., Korohodska A.N. // Refractories and Industrial Ceramics, 2019, 59 (5), pp. 478-481.
9. Payne D.R. The Nature of the gel phase in calcium aluminate cements, the microstructure and chemistry of cement and concrete / D.R. Payne, J.H. Sharp // International Symposium Held at Queen Mary and Westfield College, 9 – 11 July 1990: Proceedings, Part III. – London, 1990. – P. 10–19.
10. Concise Encyclopedia of the Structure of Materials / Ed. J.W. Martin. – Oxford (UK): Elsevier, 2007. – 485 p.
11. Самченко С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня / С.В. Самченко – М.: НИУ МГСУ, 2016. – 284 с.
12. Седельникова М.Б. Минералогия и петрография силикатных и оксидных материалов / М.Б. Седельникова, Н.А. Митина, В.И. Верещагин. – Томск: ТПУ, 2013. – 154 с.

References (transliterated)

- Melnik M.T., Ilyukha N.G., Shapovalova N.N. Ogneupornye tsementy [Refractory Cements]. Kiev, Vychshaya shkola Publ., 1984, 121 p.
- Kuznetsova T.V., Talaber Y. Glinozemistij tsement [Alumina Cement]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1988, 265 p.
- Pashchenko O.O., Serbin V.P., Starchevs'ka O.O. V'yazhuchi materialy [Binding Materials]. Kyiv, Vysha shkola Publ., 1995, 416 h.
- Holterhoff A.G. Calcium aluminate cements. Journal of the American Ceramic Society, 1994, vol. 73, no. 6, pp. 90 – 91.
- Michshenko I.M., Klyagin G.S., Hlaponin N.C., Savchuk L.G., Shapovalova N.G. Utilizatsiya metallurgicheskikh shlamov na aglo-fabrikah Ukrainy [Utilization of metallurgical slams on the agglomeration plants of Ukraine]. Metallurg, 2000, no. 6, pp. 30 – 31.
- Zozulya P.V., Lyashchenko A.B., Kas'kova A.V. Vliyanie primesnykh oksidov na kachestvo vysokoglinozemistyykh tsementov [Influence of Admixture Oxides on Quality is High-Alumina Cements]. Cement, 1996, no. 2, pp. 33 – 36.
- Shabanova G.M., Vorozhbiyan R.M., Korohodska A.N., Tsapko N.S., Khrystych E.V., Shutynsky O.G. Studying specific features of the hydration processes of alumina cements based on CaO – NiO – Al₂O₃ system compounds. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2018, no. 4, pp. 142-147.
- Vorozhbiyan, R.M., Shabanova, G.N., Korohodska A.N. Heat-Resistant Concrete Based on Alumina Cement from Substandard Raw Material. Refractories and Industrial Ceramics, 2019, vol. 59, is. 5, pp. 478-481.
- Payne D.R., Sharp J.H. The Nature of the gel phase in calcium aluminate cements, the microstructure and chemistry of cement and concrete. International Symposium Held at Queen Mary and Westfield College, 9 – 11 July 1990: Proceedings, Part III, 1990, pp. 10 – 19.
- Martin J.W. Concise Encyclopedia of the Structure of Materials. Oxford (UK), Elsevier Publ., 2007, 485 p.
- Samchenko S.V. Formirivanie i genesis struktury tsementnogo kamnya [Formation and genesis of cement stone structure]. Moscow, SIU MSBU Publ., 2016, 284 p.
- Sedel'nikova M.B., Mitina N.A., Verechshagin V.I. Mineralogiya i petrografiya silikatnykh i oksidnykh materialov [Mineralogy and Petrography of Silicate and Oxide Materials]. Tomsk, TPU Publ., 2013, 154 p.

Надійшла (received) 12.09.19.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Шабанова Галина Миколаївна (Шабанова Галина Николаевна, Shabanova Halyna) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7204-940X>; e-mail: gala-shabanova@ukr.net.

Корогодська Алла Миколаївна (Корогодская Алла Николаевна, Korohodska Alla) – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри загальної та неорганічної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1534-2180>; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net.

Гапонова Олена Олександрівна (Гапонова Елена Александровна, Gaponova Olena) – кандидат технічних наук, доцент. Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9959-355X>; e-mail: czn.ntu.hpi@ukr.net.

Ворожбіян Роман Михайлович (Ворожбиан Роман Михайлович, Vorozhbiian Roman) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри автоматизації технологічних систем та комп'ютерного моніторингу; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6517-7446>; e-mail: vorozhbiyan.r@gmail.com.

О. Й. МИХЕДЬКИНА, І. В. ПЕРЕТЯТКО, І. І. МЕЛЬНИК, В. В. АНАН'ЄВА, О. В. ЦИГАНКОВ

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОХІДНИХ ПІРОЛУ В ЯКОСТІ СТИМУЛЯТОРІВ РОСТУ НА НАСІННІ ЗЕРНОВИХ КУЛЬТУР

Конденсацією 4-ацетил-3,5-диметил-1Н-пірол-2-карбонової кислоти з ароматичними альдегідами синтезовано ряд (Е)- 4 - арилакрилоїл - 3,5- диметил -1Н- пірол - 2 - карбонових кислот. Вирішене питання щодо розчинності синтезованих речовин для використання їх в якості препаратів агрохімічного призначення. Проведені фізіологічні дослідження в умовах лабораторії щодо впливу водних розчинів натрієвих солей цих сполук на енергію проростання, схожість та біометричні показники на насінні сортів ячменю «Джерело», «Фенікс», «ІР-7019», та жита озимого сорту «Діхар» різної життєздатності. Виконана статистична обробка результатів дослідження методом дисперсійного аналізу. Достовірно виявлена рістстимулююча активність запропонованих сполук, яка залежить як від природи самої сполуки так і від специфіки сорту насіння. Виявлено, що найефективнішими за енергією проростання, схожістю насіння, масою проростків, їх довжиною та масою коренів є арилпропеноїлпіролкарбонові кислоти, що містять атом галогену та метоксигрупу в фенільному ядрі. Запропоновані технологічні підходи до виробництва ефективних стимуляторів проростання насіння зернових культур.

Ключові слова: 4 - арилакрилоїл -3,5 - диметил -1Н- пірол - 2 - карбонові кислоти; розчинність; стимулятори росту рослин; енергія проростання та схожість насіння.

Е. И. МИХЕДЬКИНА, И. В. ПЕРЕТЯТКО, И. И. МЕЛЬНИК, В. В. АНАНЬЕВА, А. В. ЦЫГАНКОВ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛА В КАЧЕСТВЕ СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА НА СЕМЕНАХ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР

Конденсацией 4-ацетил-3,5-диметил-1Н-пиррол-2-карбоновой кислоты с ароматическими альдегидами синтезирован ряд (Е)-4-арилакрилоил -3,5 - диметил -1Н- пиррол - 2 - карбоновых кислот. Решен вопрос о растворимости синтезированных веществ для использования их в качестве препаратов агрохимического назначения. Проведены физиологические исследования в условиях лаборатории по влиянию водных растворов натриевых солей этих соединений на энергию прорастания, всхожесть и биометрические показатели на семенах сортов ячменя «Джерело», «Фенікс», «ІР-7019» и ржи озимой сорта «Діхар» различной жизнеспособности. Выполнена статистическая обработка результатов исследования методом дисперсионного анализа. Достоверно обнаружена ростстимулирующая активность предложенных соединений, которая зависит как от природы самого соединения так и от специфики сорта семян. Вывявлено, что наиболее эффективными по энергии прорастания, всхожести семян, массы проростков, их длины и массы корней являются арилпропеноилпирролкарбоновые кислоты, содержащие атом галогена и метоксигруппу в фенильном ядре. Предложены технологические подходы к производству эффективных стимуляторов прорастания семян зерновых культур.

Ключевые слова: 4 - арилакрилоил -3,5 - диметил -1Н- пиррол - 2 - карбоновые кислоты; растворимость; стимуляторы роста растений; энергия прорастания и всхожесть семян.

Е. І. МІХЕДЬКИНА, І. В. ПЕРЕТЯТКО, І. І. МЕЛЬНИК, В. В. АНАНЬЄВА, О. В. ЦЫГАНКОВ

SYNTHESIS AND RESEARCH OF DERIVATIVES OF A PYRROL AS GROWTH-PROMOTION FACTORS ON SEEDS OF GRAIN CROPS

A series of (E) - 4 - arylacryloyl - 3,5 - dimethyl - 1H - pyrrole - 2 - carboxylic acids have been synthesized by condensation of 4-acetyl-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxylic acid with aromatic aldehydes. The issue of solubility of the synthesized substances for their use as preparations of agrochemical appointment is resolved. Physiological researches in the laboratory were carried out on the effect of aqueous solutions of the sodium salts of these compounds on germination energy, germination and biometric parameters on seeds of "Dzherelo", "Phoenix", "IR-7019", and rye of the winter variety "Dihar" of different viability. Statistical analysis of the results of the research by the method of analysis of variance was performed. It is authentically defined the activity of stimulators of growth of the offered compounds. The activity of growth-promoting factors depends by nature compound and on specifics of a grade of seeds. The most effective in germination energy, seed germination, seed weight, root length and root mass are arylpropenoylpyrrolicarboxylic acids containing a halogen atom and a methoxy group in the phenyl nucleus. Technological approaches have been proposed for the production of effective stimulators of seed germination.

Keywords: 4 - arylacryloyl -3,5 - dimethyl -1H- pyrrole - 2 - carboxylic acids; solubility; growth-promoting factors of plants; energy of germination and germination of seeds.

Вступ. Застосування синтетичних регуляторів росту рослин є суттєвим елементом інтенсифікації сучасних технологій виробництва продукції рослинництва. Серед інших проблем, таких як можливість направленою регулювання окремих етапів розвитку рослин з метою підвищення врожайності та якості вирощуваної продукції, актуальною є проблема підвищення життєздатності насіння. Безсумнівно, речовини, які використовуються для таких, повинні бути екологічно безпечними і, в той же час, високоефективними.

Препарати природного походження мінімізують екологічну небезпеку їх застосування, тоді як

синтетичні препарати за рахунок своєї ціни та ефективності сприяють підвищенню рентабельності сільськогосподарського виробництва. Тому пошук перспективних синтетичних сполук та розробка на їх основі ефективних препаратів постійно триває.

Дана робота є продовженням синтезу похідних піролів та досліджень їх впливу на проростання насіння зернових культур, таких як ячмінь та жито.

Аналіз літератури. Відомо що пірольний цикл є структурним фрагментом багатьох алкалоїдів, знайдених в бактеріях, грибах, морських організмах, комахах жабах та ін. Флора також є багатим джерелом

таких систем, оскільки ацетил піроли були знайдені у безлічі рослин. Окрім цього, серед похідних піролу відомі сполуки з антитуберкульозною, антивірусною, антималярійною, протизапальною, протипухлинною та іншими видами активності [1-3]. Знаходять вони застосування і в агрохімії [4, 5]. Халкони та їх аналоги теж виявляють широкий спектр біологічної активності. Серед цього класу сполук знайдено багато таких, які мають протизапальну, антималярійну, антитуберкульозну та інші види активності [6-8]. Виявляють вони також і рістстимулюючу активність [9]. Окрім цього, халкони використовуються як синтони в синтезі гетероциклічних сполук, таких наприклад як піразоліни та піразоли. Такі сполуки знаходять широке застосування в агрохімії в якості високоефективних і дружніх по відношенню до навколишнього середовища засобів для селективного контролю за комахами, бур'янами та грибковими захворюваннями [10].

З огляду на такі властивості подібних сполук доцільно було синтезувати пірольні аналоги халконів та дослідити вплив їх водних розчинів на енергію проростання та схожість насіння ячменю та жита.

Синтез сполук та дослідження фізіологічної активності. Синтез сполук 2-6 (див. рис. 1) здійснювали конденсацією 4-ацетил-3,5-диметил-1Н-пірол-2-карбонової кислоти **1** з ароматичними альдегідами в присутності водного розчину натрію гідроксиду аналогічно [8].

Індивідуальність сполук 2-6 підтверджували методами тонкошарової хроматографії (ТШХ), склад - результатами елементного аналізу, а будову – ЯМР ^1H спектроскопії.

Сполуки 2-6 кристалічні речовини, що мають добру розчинність в багатьох органічних розчинниках, але недостатню у воді для фізіологічних досліджень. Тому для дослідів використовували водні розчини натрієвих солей цих сполук, які при обговоренні для зручності називатиме сполуками 2-6.

Розчини готували безпосередньо перед обробкою насіння взаємодією еквімолярних кількостей відповідних кислот та натрію гідроксиду у водному середовищі.

Фізіологічну активність розчинів різних концентрацій сполук 2-6 визначали за ступенем їх впливу на енергію проростання та лабораторну схожість насіння, масу проростків, їх довжину та масу коренів у сортів ячменю «Джерело» та «Фенікс» згідно [11].

Насіння різної життєздатності обробляли розчинами речовин 2-4 в діапазоні кількості діючої речовини від N/256 до 8N, де N – теоретично обчислена

оптимальна доза, що складає 0,048 г сполуки на 1 кг насіння, розчинених у 12 мл води. Насіння пророщували в ростильнях при фіксованій температурі в три-чотирикратній повторюваності. Енергію проростання визначали на третій день, схожість та біометричні виміри - на десятий день досліду.

Статистичну обробку отриманих результатів проводили методом дисперсійного аналізу [12].

Так, на кондиційному насінні ячменю сорту «Фенікс» з вихідною схожістю 96,0 % найбільш ефективно підвищувались всі показники, що вивчались, при концентрації N на 5,0-20,0 % сполуки **3**. Слід відмітити, що при концентрації діючої речовини 8N спостерігали зниження схожості насіння на 20,0 %. На застарілому насінні «Фенікс» (вихідна схожість 84,0 %) загальна маса рослин та довжина проростків найбільш підвищувалась у діапазоні концентрацій N/128 – N на 7,0-24,0 %. На сорті «Джерело» з вихідною схожістю 92,0 % більш ефективною стала обробка речовиною **3** в діапазоні більш розбавлених розчинів при концентраціях N/8 та N/64.

За результатами цих лабораторних досліджень достовірно виявлено фізіологічну активність названих сполук, яка залежить від природи самої сполуки та від специфіки сортів та вихідної життєздатності насіння.

В подальшому дослідили можливість відновлення життєздатності значно застарілого насіння ячменю колекційного зразка «IR-7019» з фондів Національного центру генетичних ресурсів рослин України (НЦГРРУ) з вихідною схожістю 73,0 % під впливом дії сполук 2-4. Результати представлені в табл. 1.

Аналізуючи дані табл. 1 видно, що досліджувані речовини проявили стимулюючий ефект майже в усіх варіантах досліду і за більшістю показників. Двофакторний дисперсійний аналіз отриманих результатів підтвердив достовірність впливу фактора концентрації на фізіологічний розвиток насіння, але не виявив суттєвої переваги будь-якої зі сполук, тобто вони виявляли приблизно однаковий стимулюючий ефект. При цьому біометричні показники (довжина проростків, маса рослин, зелених проростків коренів) збільшувалась під впливом різних концентрацій всіх трьох сполук в більшій мірі, ніж енергія проростання і схожість. А за абсолютними показниками найбільшу активність показали піролілхалкони з атомом бром (3) та метоксигрупою (4) в фенільному ядрі, що обумовлює розширення синтезу сполук цього ряду та пошуку серед них активніших стимуляторів росту рослин.

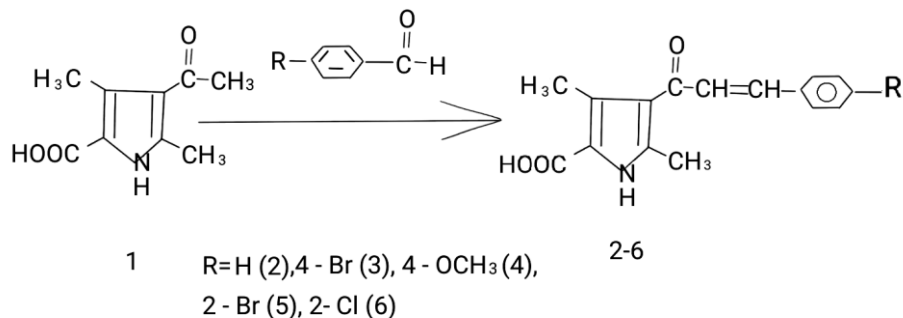


Рисунок 1 – Схема синтезу 4-арилакрилоїл-3,5-диметил-1Н-пірол-2-карбонових кислот

Таблиця 1 – Фізіологічна активність сполук 2-4 на насінні ячменю сорту «ІР-7019», %

Сполука	Умовна концентрація, %	Енергія проростання, %	У т.ч. % до контролю	Схожість, %	У т.ч. % до контролю	Середня довжина проростків, мм	У т.ч. % до контролю	Маса 100 рослин					
								Загальна, г	У т.ч. % до контролю	Зелених проростків, г	У т.ч. % до контролю	Коренів, г	У т.ч. % до контролю
Контроль-вода		71,0	100,0	73,0	100,0	87,0	100,0	39,6	100,0	16,1	100,0	23,5	100,0
2	2N	73,0	102,8	75,0	102,7	95,0	109,9	49,1*	124,1	19,3*	119,9	29,8*	126,9
	N/2	73,0	102,8	75,0	102,7	104,0*	119,8	49,5*	125,1	19,7*	122,6	29,8*	126,8
	N/8	71,0	99,1	75,0	101,8	100,0	115,3	46,7*	117,9	18,5*	115,2	28,2*	119,8
	N/32	77,0*	108,4	77,0	105,5	96,0	111,0	45,4	114,7	18,2*	113,2	27,2	115,7
	N/128	69,0	97,2	69,0	94,5	89,0	102,9	42,4	107,3	17,1	106,5	25,3	107,9
3	2N	71,0	100,0	72,0	98,2	99,0*	114,1	50,3*	127,1	18,6*	115,7	31,7*	134,8
	N/2	69,0	96,3	71,0	96,4	91,0	105,7	48,4*	122,2	18,4*	114,4	30,0*	127,6
	N/8	77,0*	108,4	81,0*	110,9	102,0*	117,4	47,1*	119,1	18,2*	113,3	28,9*	123,0
	N/32	67,0	93,5	69,0	93,6	97,0*	112,5	45,8*	115,6	18,5*	114,9	27,3	116,0
	N/128	76,0	106,5	76,0	103,6	102,0*	118,2	46,3*	116,8	18,7*	116,0	27,6	117,4
4	2N	71,0	100,0	73,0	100,0	96,0	111,5	48,3*	122,0	17,5	108,8	30,8*	131,1
	N/2	77,0*	108,4	79,0	108,2	104,0*	120,2	49,7*	125,5	18,8*	116,6	30,9*	131,7
	N/8	71,0	100,0	75,0	101,8	101,0*	116,5	47,7*	120,6	18,1*	112,7	29,6*	126,0
	N/32	83,0*	116,8	83,0*	113,6	105,0*	121,3	45,1	113,8	19,6*	121,6	25,5	108,5
	N/128	81,0*	114,0	83,0*	113,6	106,0*	122,0	46,0*	116,2	19,3*	119,9	26,7	113,7

– достовірно на 5,0 % рівні значущості

Продовжуючи ці дослідження було доцільно дослідити вплив сполук 1–6 на інших видах зернових, наприклад, жита. Було обране некондиційне насіння жита озимого сорту «Діхар» з вихідною схожістю 64,0%. Слід зазначити, що жито озиме має велике значення як продовольча та кормова культура і належить до високоврожайних зернових культур з високими поживними якостями завдяки значному вмісту білків, вітамінів та високої енергетичної цінності. Ця культура є морозо- та посухостійкою. Має добре розвинену кореневу систему, що добре засвоює воду. Відрізняється невибагливістю до попередників, менше ніж інші зернові культури уражається хворобами, добре реагує на добрива та інші агротехнічні засоби [13]. Але є один недолік: насіння жита озимого, поряд з іншими зерновими при закритому зберіганні з низькою вологістю характеризується найменшим значенням періоду, упродовж якого зерно зберігає посівні, технологічні та продовольчі якості. Посівні властивості насіння визначаються енергією проростання та схожістю, які мають важливе значення в отриманні високих і сталих врожаїв [14]. Тому збереження цієї культури в генфонді ресурсів рослин є важливим, а дослідження щодо підвищення схожості насіння жита є актуальними.

Фізіологічну активність розчинів різних концентрацій сполук 1-6 визначали за ступенем їх впливу на енергію проростання та лабораторну схожість насіння жита озимого. Насіння низької життєздатності обробляли розчинами натрієвих солей сполук 1–6 в діапазоні кількості діючої речовини від N/128 до 4N, де N складає 0,09 г досліджуваної сполуки на 1 кг насіння, розчинених у 12 мл води.

Енергію проростання жита визначали на четвертий день дослідів. Цей показник у значній мірі залежить від життєздатності насіння та визначає швидкість його проростання. Значення енергії активації впливає на врожайність цієї культури. Результати представлені в табл. 2.

Як видно з даних табл. 2 досліджувані речовини проявили різний стимулюючий ефект, як підвищуючи значення енергії проростання (3,0–25,0%), так і зменшуючи ці показники (5,0–15,0%) в порівнянні з контрольним зразком.

Схожість насіння жита визначали на сьомий день дослідів. Це біологічна характеристика насіння, що означає здатність насіння за певний термін давати нормальні проростки в певних умовах пророщування. Цей показник здебільшого залежить від ступеня визрівання насіння тих чи інших культур. Результати досліджень представлені в табл. 3.

Таблиця 2 – Енергія проростання насіння жита сорту «Діхар» при обробці сполуками 1-6, %

Сполука	1		2		3		4		5		6	
	Умовна концентрація, %	1)	2)	1)	2)	1)	2)	1)	2)	1)	2)	1)
4N	55,0	100,0	55,0	100,0	55,0	100,0	55,0	100,0	55,0	100,0	55,0	100,0
2N	64,0	116,4	50,0	90,9	56,0	101,8	56,0	101,8	53,0	96,4	41,0	74,6
N	62,0	112,7	47,0	85,5	59,0	107,3	64,0	116,4	56,0	101,8	51,0	92,7
N/2	61,0	111,0	49,0	89,1	57,0	103,6	64,0	116,4	47,0	85,5	57,0	103,6
N/4	58,0	105,5	49,0	89,1	60,0	109,1	61,0	111,0	57,0	103,6	58,0	105,5
N/8	66,0	120,0	49,0	89,1	55,0	100,0	66,0	120,0	52,0	94,5	61,0	111,0
N/16	62,0	112,7	50,0	90,9	55,0	100,0	63,0	114,5	58,0	105,5	57,0	103,6
N/32	62,0	112,7	52,0	94,5	49,0	89,1	66,0	120,0	57,0	103,6	55,0	100,0
N/64	62,0	112,7	52,0	94,5	49,0	89,1	67,0	121,8	63,0	114,5	58,0	105,5
N/128	57,0	103,6	54,0	98,2	59,0	107,3	69,0	125,4	52,0	94,5	55,0	100,0
	59,0	107,3	48,0	87,3	57,0	103,6	67,0	121,8	61,0	111,0	54,0	98,2

1) енергія проростання;

2) у т.ч. % до контролю.

Таблиця 3 – Схожість насіння жита сорту «Діхар» при обробці сполуками 1-6, %

Сполука	1		2		3		4		5		6	
	Умовна концентрація, %	1)	2)	1)	2)	1)	2)	1)	2)	1)	2)	1)
4N	64,0	100,0	64,0	100,0	64,0	100,0	64,0	100,0	64,0	100,0	64,0	100,0
2N	74,0	115,6	60,0	94,0	68,0	106,3	61,0	95,3	66,0	103,1	50,0	78,2
N	67,0	104,7	52,0	81,2	72,0	112,5	66,0	103,1	66,0	103,1	56,0	87,5
N/2	68,0	106,3	54,0	84,4	63,0	98,4	69,0	107,8	59,0	92,2	64,0	100,0
N/4	64,0	100,0	54,0	84,4	64,0	100,0	65,0	101,6	66,0	103,1	64,0	100,0
N/8	72,0	112,5	52,0	81,2	70,0	109,4	69,0	107,8	62,0	96,9	68,0	106,3
N/16	70,0	109,4	56,0	87,5	81,0	126,6	68,0	106,3	66,0	103,1	66,0	103,1
N/32	70,0	109,4	56,0	87,5	72,0	112,5	74,0	115,6	70,0	109,4	64,0	100,0
N/64	68,0	106,3	56,0	87,5	69,0	107,8	72,0	112,5	78,0	121,9	67,0	104,7
N/128	66,0	103,1	57,0	89,0	68,0	106,3	72,0	112,5	59,0	92,2	66,0	103,1
НІР05	67,0	104,7	58,0	90,6	66,0	103,1	72,0	112,5	70,0	109,4	62,0	96,9
	2,9	—	2,1	—	2,8	—	2,7	—	2,3	—	2,5	—

1) - схожість насіння;

2) - у т.ч. % до контролю.

Статистичну обробку отриманих результатів проводили методом дисперсійного аналізу [12]. Результати досліджень достовірні на 3,5 %-ному рівні значущості. Точність дослідження дорівнює 1,24–1,52 %. Значення найменшої істотної різниці (НІР₀₅), що коливаються від 2,1 до 2,9 % свідчать про істотний вплив досліджуваних сполук на схожість насіння.

Слід зазначити, що досліджувані речовини проявили значний стимулюючий ефект при певних значеннях концентрацій, тоді як вихідна пірол карбонова кислота 1 проявила біологічну активність в усіх варіантах дослідження, підвищуючи показник лабораторної схожості на 3,0 – 15,0 %.

Найбільш ефективно підвищували показники схожості насіння сполуки 3 та 5, які у фенольному радикалі містять атом бром у п- та о-положенні відповідно. Так, сполука 3 показала підвищення схожості насіння на 26,0 % при значенні концентрації діючої речовини N/8, а сполука 5 – при N/32. Інші досліджувані вальні речовини (4 та 6) проявили різний діапазон значень лабораторної схожості, як підвищуючи її значення (на 1,0 – 15,0 %), так і зменшуючи

цей показник (на 3,0 – 22,0 %) в порівнянні з контрольним зразком.

Висновки. Здійснено синтез ряду пірольних аналогів халкону та проведено дослідження стимулюючого впливу водних розчинів солей цих сполук на енергію проростання, схожість та біометричні показники насіння ячменю різних сортів та жита озимого сорту «Діхар».

Виконана статистична обробка результатів дослідження.

Виявлено, що найбільш ефективним за впливом на енергію проростання насіння, схожість та біометричні характеристики є арилпропеноїлпіролкарбонові кислоти з метокси- та бромом у фенольному ядрі, які були рекомендовані для досліджень у польових умовах.

Список літератури

1. Somnath S.Gholap Pyrrole: An emerging scaffold for construction of valuable therapeutic agents / Somnath S.Gholap // European Journal of Medicinal Chemistry, 2016. – Vol. 110. – P. 13–31.

- Kanaoka Y. Synthesis and evaluation of nitro 5-deazaflavin-pyrrolicarboxamide(s) hybrid molecules as novel DNA targeted bioreductive antitumor agents / Kanaoka Y, Ikeuchi Y, Kawamoto T et al // *Bioorganic & medicinal chemistry*, 1998. – Vol. 6(3). – P. 301–314.
- Bijev A. Synthesis and antibacterial activity of new cephalosporines containing a pyrrole ring in the N-acyl chain / Bijev A, Radev I, Borisova Y. // *Pharmazie*, 2000. – Vol. 55(8). – P. 568–571.
- Мельников, Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Н. Н. Мельников. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
- Міхедькіна О. Й. Синтез полізамішених тієнілпіролів і їх дослідження в якості регуляторів росту рослин / О.Й. Міхедькіна, О.С.Пелипець, І.В.Перетятко, та ін. // *Журнал органічної та фармацевтичної хімії*. 2019. – т.17 – № 2 (66). – С. 17–25. <https://doi.org/10.24959/ophcj.19.972>
- Nowakowska Z. A review of anti-infective and anti-inflammatory chalcones / Nowakowska Z // *Eur J Med Chem*, 2007. – Vol. 42(2). – P. 125–137.
- Domínguez JN. Synthesis and antimalarial activity of sulfonamide chalcone derivatives / Domínguez JN, León C, Rodrigues J, Gamboa de Domínguez N et al // *Farmaco*, 2005. – Vol. 60(4). – P. 307–311.
- Lin YM. Chalcones and flavonoids as anti-tuberculosis agents / Lin YM, Zhou Y, Flavin MT et al // *Bioorganic & medicinal chemistry*, 2002. – Vol. 10(8). – P. 2795–2802.
- Билина, О. С. Синтез пірольних аналогів халкону на основі 4-ацетил-3, 5-диметил-1п-пірол-2-карбонової кислоти та її етилового естеру і дослідження їх активності як стимуляторів росту рослин / О. С. Билина, О. Й. Міхедькіна, О. В. Бібік та ін. // *Журнал органічної та фармацевтичної хімії*. 2010. – т.8 – № 3 (31). – С. 76–80.
- Lamberth C. Pyrazole Chemistry in Crop Protection / Lamberth C // *Heterocycles*, 2007. – Vol. 71(7). – P. 1487–1502.
- ДСТУ 4138-2002 Насіння сільськогосподарських культур. Методи визначення якості – Київ.: Держспоживстандарт України, 2003.
- Доспехов, Б. А. Методика полевого опыта / Б. А. Доспехов – М.: Агрпромпиздат, 1985. – 351 с.
- Сгоров, Д. К. Особливості селекції нових сортів і гібридів озимого жита / Д. К. Сгоров, В. П. Дерев'яно, В. А. Циганко, О. О. Олійник // *Збірник СГІ*, 2010. Одеса. – т.16. – С. 104–109.
- Подпратов, Г. І. Довговічність зерна озимого жита за різних режимів зберігання / Г. І. Подпратов // *Науковий вісник національного університету біоресурсів і природокористування України*. 2010. – №145 – № 3 – С. 263–274.
- Journal of Medicinal Chemistry, 2016, Vol. 110, P. 13–31.
- Kanaoka Y. Synthesis and evaluation of nitro 5-deazaflavin-pyrrolicarboxamide(s) hybrid molecules as novel DNA targeted bioreductive antitumor agents / Kanaoka Y, Ikeuchi Y, Kawamoto T et al // *Bioorganic & medicinal chemistry*, 1998, Vol. 6(3), P. 301-314.
- Bijev A. Synthesis and antibacterial activity of new cephalosporines containing a pyrrole ring in the N-acyl chain / Bijev A, Radev I, Borisova Y. // *Pharmazie*, 2000, Vol. 55(8), P. 568-571.
- Melnykov, N. N. Pestitsydy. Khymiya, tekhnolohiya y pryumenenye / N. N. Melnykov, M.: Khymiya, 1987, 712 s.
- Mikhedkina, O.I. Syntez polizamishchenykh tiienilpiroliv i yikh doslidzhennia v yakosti rehulatoriv rostu roslyn / O.I. Mikhedkina, O.S.Pelypets, I.V.Peretiako, ta in. // *Zhurnal orhanichnoi ta farmatsevychnoi khimii*, 2019, t.17, № 2 (66), S. 17–25. <https://doi.org/10.24959/ophcj.19.972>
- Nowakowska Z. A review of anti-infective and anti-inflammatory chalcones / Nowakowska Z // *Eur J Med Chem*, 2007, Vol. 42(2), P. 125-137.
- Domínguez JN. Synthesis and antimalarial activity of sulfonamide chalcone derivatives / Domínguez JN, León C, Rodrigues J, Gamboa de Domínguez N et al // *Farmaco*, 2005, Vol. 60(4), P. 307-311.
- Lin YM. Chalcones and flavonoids as anti-tuberculosis agents / Lin YM, Zhou Y, Flavin MT et al // *Bioorganic & medicinal chemistry*, 2002, Vol. 10(8), P. 2795-2802.
- Bylyna, O. S. Syntez pirolnykh analogiv khalkonu na osnovi 4-atsetyl-3, 5-dymetyl-1n-pirol-2-karbonovoi kysloty ta yii etylovoho esteru i doslidzhennia yikh aktyvnosti yak stymuliatoriv rostu roslyn / O. S. Bylyna, O. Y. Mikhedkina, O. V. Bibik ta in. // *Zhurnal orhanichnoi ta farmatsevychnoi khimii*. 2010,t.8, № 3 (31), S. 76–80.
- Lamberth C. Pyrazole Chemistry in Crop Protection / Lamberth C // *Heterocycles*, 2007, Vol. 71(7), P. 1487-1502.
- DSTU 4138-2002 Nasinnia silskohospodarskykh kultur. Metody vyznachennia yakosti, Kyiv.: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2003
- Dospekhov, B. A. Metodyka polevoho opyta / B. A. Dospekhov, M.: Ahromyzydat, 1985, 351 s.
- Yehorov, D. K. Osoblyvosti selektsii novykh sortiv i hibrydiv ozymoho zhyta / D. K. Yehorov, V. P. Derevianko, V. A. Tsyhanko, O. O. Oliinyk // *Zbirnyk SHI*, 2010, t.16, S. 104-109.
- Podpriatov, H. I. Dovhovichnist zerna ozymoho zhyta za riznykh rezhymiv zberihannia / H. I. Podpriatov // *Naukovyi visnyk natsionalnoho universytetu bioresursiv i pryrodokorystuvannia Ukrainy*, 2010, №145, S. 263–274.

References (transliterated)

Надійшла (received) 15.08.19.

- Somnath S.Gholap Pyrrole: An emerging scaffold for construction of valuable therapeutic agents / Somnath S.Gholap // *European*

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Міхедькіна Олена Йосипівна (Mikhedkina Elena Iosipovna, Mikhedkina Elena) – кандидат хімічних наук, професор кафедри органічної хімії, біохімії, лакофарбових матеріалів і покриттів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1435-3830>, elena.mikhedkina@gmail.com.

Перетятко Ірина Володимирівна (Peretyatko Irina Vladimirovna, Peretyatko Irina) – старший хімік АТ «Київмедпрепарат», м. Київ, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2575-7957>, iryna.peretyatko17@gmail.com.

Мельник Ігор Іванович (Melnyk Ihor Ivanovich, Melnyk Ihor) – доцент кафедри органічної хімії, біохімії, лакофарбових матеріалів і покриттів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; imelnikii@gmail.com

Анан'єва Валерія Вікторівна (Ananieva Valeriia Viktorovna, Ananieva Valeriia) – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічного синтезу і нанотехнологій, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8059-5205>, valeriya.ananieva@gmail.com.

Циганков Олександр Валерійович (Tsygankov Alexander Valeriyevich, Tsygankov Alexander) – доктор хімічних наук, завідувач кафедри органічної хімії, біохімії, лакофарбових матеріалів та покриттів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5298-8450>, geminalsystems@gmail.com.

В. И. БУЛАВИН, И. Н. ВЬЮННИК, А. В. КРАМАРЕНКО, А. И. РУСИНОВ, В. А. МИНАКОВ

БЛИЖНЯЯ СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ И В ВОДЕ

Коэффициенты диффузии и микроскопические характеристики длины (\bar{d}), времени (τ) и скорости диффузионного смещения (дрейфа) ионов тетраалкиламмония (ТАА) (Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , Pe_4N^+) в этиленгликоле (ЭГ) и в воде при температуре 298,15 К рассчитаны из литературных данных по предельной молярной электрической проводимости этих ионов. На основании анализа полученных расчетных данных установлено, что величина \bar{d} для ионов ТАА в этиленгликоле и в воде зависит от структурного радиуса иона и от растворителя. Для указанных выше ионов параметр \bar{d} в ЭГ меньше, чем в воде, что свидетельствует о более существенном тормозящем влиянии ЭГ на дрейф ионов ТАА по сравнению с водой. Установлена корреляция между знаком отклонения длины дискретного диффузионного смещения \bar{d} от структурного радиуса иона (r_i) в виде $(\bar{d} - r_i)$ и сольватируемостью ионов по Самойлову. При значениях параметра \bar{d} , превышающих кристаллографический (структурный) радиус иона, последний сольватирован положительно. Если же величина \bar{d} меньше кристаллографического радиуса иона, то наблюдается отрицательная сольватация. Сущность явления отрицательной сольватации по Самойлову заключается в том, что связи ион-молекула растворителя слабее связей молекул растворителя между собой. Установленная нами корреляция между знаком отклонения $(\bar{d} - r_i)$ от закона Стокса-Эйнштейна и ближней сольватацией ионов по Самойлову в растворителях с пространственной сеткой Н-связей (ЭГ, вода) свидетельствует о том, что диффузия ионов связана с ближней сольватацией, а параметр \bar{d} является её количественной характеристикой, т.е. в качестве меры ближней сольватации ионов нами предлагается отклонение от закона Стокса-Эйнштейна $(\bar{d} - r_i)$. Для исследованных ионов параметр $(\bar{d} - r_i)$ в воде имеет положительные значения, а в ЭГ отрицательное значение параметра $(\bar{d} - r_i)$ наблюдается только для иона Me_4N^+ , что свидетельствует о его отрицательной сольватации. Параметр τ в ЭГ превышает те же значения в воде в 9-14 раз, что свидетельствует о тормозящем эффекте дрейфа ионов ТАА, вызванного также влиянием вязкости растворителя. Скорость же трансляционного смещения ионов ТАА в воде выше, чем в ЭГ в 6 - 12 раз.

Ключевые слова: ионы тетраалкиламмония, диффузия, электрическая проводимость, радиус Стокса, отрицательная сольватация

В. І. БУЛАВІН, І. М. В'ЮННИК, А. В. КРАМАРЕНКО, О. І. РУСИНОВ, В. О. МІНАКОВ

БЛИЖНЯ СОЛЬВАТАЦІЯ ІОНІВ ТЕТРААЛКІЛАММОНІУ В ЕТИЛЕНГЛІКОЛІ І У ВОДІ

Коефіцієнти дифузії і мікроскопічні характеристики довжини (\bar{d}), часу (τ) і швидкості дифузійного зміщення (дрейфу) іонів тетраалкіламмонію (ТАА) (Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , Pe_4N^+) в етиленгліколі (ЕГ) і в воді при температурі 298,15 К розраховані з літературних даних щодо граничної молярної електричної провідності цих іонів. На підставі аналізу отриманих розрахункових даних встановлено, що величина \bar{d} для іонів ТАА в етиленгліколі і в воді залежить від структурного радіуса іона і від розчинника. Для зазначених вище іонів параметр в ЕГ менше, ніж у воді, що свідчить про більш істотний гальмівний вплив ЕГ на дрейф іонів ТАА в порівнянні з водою. Встановлено кореляцію між знаком відхилення довжини дискретного дифузійного зміщення від структурного радіуса іона (r_i) у вигляді $(\bar{d} - r_i)$ і сольватованістю іонів по Самойлову. При значеннях параметра \bar{d} , що перевищують кристаллографічний (структурний) радіус іона, останній сольватован позитивно. Якщо ж величина \bar{d} менше кристаллографічного радіуса іона, то спостерігається негативна сольватация. Сутність явища негативної сольватации по Самойлову полягає в тому, що зв'язки іон-молекула розчинника слабкіше зв'язків молекул розчинника між собою. Встановлена нами кореляція між знаком відхилення $(\bar{d} - r_i)$ від закону Стокса-Ейнштейна і ближньої сольватации іонів по Самойлову в розчинниках з просторовою сіткою Н-зв'язків (ЕГ, вода) свідчить про те, що дифузія іонів пов'язана з ближньою сольватацией, а параметр \bar{d} є її кількісною характеристикою, тобто у якості міри ближньої сольватации іонів нами пропонується відхилення від закону Стокса-Ейнштейна $(\bar{d} - r_i)$. Для досліджених іонів параметр $(\bar{d} - r_i)$ у воді має позитивне значення, а в ЕГ від'ємне значення параметра $(\bar{d} - r_i)$ спостерігається тільки для іона Me_4N^+ , що свідчить про його негативну сольватацию. Параметр τ в ЕГ перевищує ті ж значення в воді в 9-14 разів, що свідчить про гальмівний ефект дрейфу іонів ТАА, викликаного також впливом в'язкості розчинника. Швидкість же трансляційного зміщення іонів ТАА в воді вище, ніж в ЕГ в 6-12 разів.

Ключові слова: іони тетраалкіламмонію, дифузія, електрична провідність, радіус Стокса, негативна сольватация

V. I. BULAVIN, I.N. VYUNNIK, A. V. KRAMARENKO, A. I. RUSINOV, V. A. MINAKOV

NEAR SOLVATION OF TETRAALKYLAMMONIUM IONS IN ETHYLENE GLYCOL AND IN WATER

Diffusion coefficients and microscopic characteristics of the length (\bar{d}), time (τ), and the rate of diffusion shift (drift) of tetraalkylammonium ions (TAA) (Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , Pe_4N^+) in ethylene glycol (EG) and in water at temperature 298.15 K are calculated from literature data on the limiting molar electrical conductivity of these ions. From analysis of the calculated data, it was found that the value for TAA ions in ethylene glycol and in water depends on the structural radius of the ion and on the solvent. For the above ions, the \bar{d} parameter in the EG is less than in water, which indicates a more significant inhibitory effect of the EG on the drift of TAA ions compared to water. A correlation was established between the sign of the deviation of the length of the discrete diffusion displacement from the structural radius of the ion (r_i) in the form of $(\bar{d} - r_i)$ and the solvability of ions according to Samoilov. When \bar{d} parameter exceeds the crystallographic (structural) radius of the ion, the latter is positively solvated. If \bar{d} value is less than the crystallographic radius of the ion, negative solvation is observed. The essence of the phenomenon of negative solvation according to Samoilov is that the ion-molecule bonds of the solvent are weaker than the bonds of the solvent molecules to each other. Our correlation between the deviation sign $(\bar{d} - r_i)$ from the Stokes - Einstein law and the short-range solvation of ions according to Samoilov in solvents with a spatial network

© В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник, А.В. Крамаренко, А.И. Русинов, В.А. Минаков, 2019

of H-bonds (EG, water) indicates that ion diffusion is associated with short-range solvation, and the parameter is its quantitative characteristic, i.e. we propose a deviation from the Stokes-Einstein law ($\bar{d} - r_i$) as a measure of the near solvation of ions. For the ions studied, the parameter ($\bar{d} - r_i$) has positive values, and in the EG a negative value of the parameter ($\bar{d} - r_i$) is observed only for the Me_4N^+ ion, which indicates its negative solvation. The parameter τ in the EG exceeds the same values in water by 9-14 times, which indicates the inhibitory effect of the drift of TAA ions, also caused by the influence of solvent viscosity. The rate of translational displacement of TAA ions in water is 6-12 times higher than in the EG.

Key words: tetraalkylammonium ions, diffusion, electric conductivity, Stokes radius, negative solvation.

Ионы тетраалкиламмония (ТАА) R_4N^+ находят широкое применение в различных областях химии, например, в межфазном катализе, в качестве гидрофобных катионов, используемых для осаждения больших анионов и др. Свойства изолированных ионов $[\text{H}(\text{CH}_2)_n]_4\text{N}^+(\text{r})$, т.е. в идеальной газовой фазе, изменяется линейно с числом n атомов углерода в углеводородных цепочках этих катионов.

В растворах такая линейная зависимость не всегда соблюдается, что, по-видимому, вызвано влиянием растворителя на поведение этих ионов. [1]

Свойства растворов электролитов в значительной мере связаны с сольватацией [2]. Используя представления о сольватации можно объяснить многие свойства ионов, например, подвижность, диффузию и т.п.

Динамика ближайших к иону молекул растворителя в бесконечно разбавленных растворах определяется [3] короткодействующими ион-молекулярными (I-M) и межмолекулярными (M-M) взаимодействиями специфического характера (H-связь, донорно-акцепторное взаимодействие и т.п.). Последние определяют транспортные свойства растворов электролитов, модифицируют структуру растворителя [3] и существенно зависят от природы иона [4] (размер, электронное строение) и от типа межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в растворителе. По влиянию на структуру растворителя Самойлов [3] разделил ионы на две группы:

ионы с положительной сольватацией
($\Delta E_i = E_1 - E_2 > 0$, $\tau_i/\tau > 1$);

ионы с отрицательной сольватацией
($\Delta E_i = E_1 - E_2 < 0$, $\tau_i/\tau < 1$).

Здесь E_1 – энергия активации трансляционного движения молекул растворителя в чистом растворителе; E_2 – та же энергия, необходимая молекуле растворителя для выхода из ближайшего окружения i -го иона; τ – среднее время пребывания во временном положении равновесия молекулы растворителя в растворителе; и τ_i – то же время для молекул растворителя ближайшего окружения i -го иона.

К первой группе относятся ионы-структурообразователи, а ко второй – её разрушители. Ионы первой группы понижают подвижность молекул растворителя, а второй – повышают её. Сущность явления отрицательной сольватации по Самойлову [3] заключается в том, что связи ион-молекула слабее связей молекула-молекула. Очевидным является и тот факт, что подвижность иона, как и другие его свойства, в значительной мере определяются ближней сольватацией. Существует мнение [6-8], что причиной отрицательной сольватации ионов является наличие пространственной сетки H-связей у растворителя, обуславливающей его молекулярную структуру. Сложность описания структуры растворителя с

пространственной сеткой H-связей и растворов электролитов в нем обуславливается целым рядом специфических особенностей H-связи [7-8] как общего характера, так и индивидуальных для отдельного растворителя. Под влиянием теплового движения H-связи непрерывно разрываются и вновь образуются, что обуславливает образование динамически изменчивой структуры.

С целью проверки предложенных в [9, 10] критериев отнесения ионов к определенному типу сольватации представляется интересным определить микроскопические характеристики трансляционного смещения (МХТС) для ионов ТАА в этиленгликоле (ЭГ). При выборе растворителя принимали во внимание наличие у ЭГ пространственной сетки H-связей [6, 11], а также факт экспериментального установления в нем отрицательной сольватации [12-14].

В настоящей работе по данным о ПМЭП ионов (λ_i^0) был рассчитан коэффициент диффузии D_i^0 ионов ТАА Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , Pe_4N^+ в ЭГ и в воде при 298,15 К. Расчет D_i^0 производили по уравнению Нернста-Эйнштейна (1):

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F^2} \lambda_i^0. \quad (1)$$

Длину трансляционного смещения \bar{d} ионов ТАА в ЭГ рассчитывали по уравнению Стокса-Эйнштейна (2):

$$\bar{d} = \frac{kT}{4\pi D_i^0 \eta_0}. \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) T – температура, R – молярная газовая постоянная, k – постоянная Больцмана, z_i – заряд иона, F – число Фарадея. Необходимые для расчета по уравнениям (1) и (2) величины λ_i^0 и η_0 в ЭГ и в воде взяты из [4], [9], [14-15].

Оценку характерного времени трансляционного смещения (дрейфа) иона (τ) находили по уравнению (3):

$$\tau = \frac{\bar{d}^2}{4D_i^0}. \quad (3)$$

Делением \bar{d} на τ была получена величина скорости (V) трансляционного смещения ионов по уравнению (4):

$$V = \frac{\bar{d}}{\tau}. \quad (4)$$

В табл. 1 представлены результаты расчета величин D_i^0 , \bar{d} , τ и V однозарядных ионов в ЭГ при 298,15 К. Там же приведены радиусы ТАА ионов (r_i) [16], величины λ_i^0 , а также значения обобщенного

момента ионов (m_i^{ob}) [17], характеризующие силы электростатического взаимодействия в ион-молекулярных системах. Последние рассчитывали по уравнению (5) (e – заряд электрона) [17]:

$$m_i^{ob} = \frac{|z_i|e}{r_i} \quad (5)$$

Привлекательность использования закона Стокса-Эйнштейна (ЗС-Э) для описания подвижности ионов в растворах связана со значительным влиянием на последнюю вязкости растворителя. Однако, аналогия движения твёрдой сферы в вязкой среде (континууме) и ионов оказывается весьма приближенной. Тем не менее в ряде случаев модель приводит к правильным выводам. Случаи невыполнения закона Стокса-Эйнштейна, как известно [10, 18], в наибольшей степени наблюдаются в протолитических растворителях с пространственной сеткой Н-связей, в том числе и этиленгликоле (ЭГ).

До установления явления гидрофобной гидратации считалось [18,19], что закона Стокса-Эйнштейна качественно верно выполняется лишь для ионов с малой плотностью заряда (ионы ТАА, BPh_4^- и т.п.), торможение которых осуществлялось только вязким растворителем.

После введения гидродинамических («стоксовских») радиусов (\bar{d}) возможности гидродинамики распространили и на ионы с большой плотностью заряда $\bar{d} > r_i$ или $(\bar{d} - r_i) > 0$, где r_i – структурный радиус иона. При этом увеличение «стоксовских» радиусов по сравнению со структурными (r_i) объясняли образованием возле ионов сольватных оболочек [20], для характеристики которых использовалось понятие толщины сольватной оболочки в виде $(\bar{d} - r_i) \geq 0$. Однако, в концепцию «стоксовских» радиусов не вписывались ионы средних размеров с относительно низкой плотностью заряда, для которых $\bar{d} < r_i$ или $(\bar{d} - r_i) < 0$. Нередко ионы, для которых $(\bar{d} - r_i) < 0$ оставались вне внимания исследователей, поскольку понятие «стоксовский» радиус для них ничего общего не имело с действительными радиусами, а понятие толщины сольватной оболочки иона было лишено физического смысла. После проведенного глубокого анализа результатов многочисленных исследований, посвященных этой проблеме, Маркус [20], пришел к выводу, что концепция «стоксовских» радиусов лишена физического смысла, бесполезна и должна быть пересмотрена.

Таблица 1 – Характеристики ионов тетраалкиламмония в этиленгликоле и воде при 298,15 К

№ на рис.	Ион	$r_i \cdot 10^{10}$, М	$m_i^{ob} \cdot 10^9$, Кл/м	$\lambda_i^0 \cdot 10^4$, См·м ² ·моль ⁻¹	$D_i^0 \cdot 10^9$, м ² ·с ⁻¹	$\bar{d}_i \cdot 10^{10}$, м	$(\bar{d}_i - r_i) \cdot 10^{10}$, м	\bar{d}_i / r_i	$\tau_i \cdot 10^{12}$, с	V_i , м·с ⁻¹
Этиленгликоль										
1	Me ₄ N ⁺	2,80	0,57	2,80	0,074	2,62	-0,18	0,94	155	1,69
2	Et ₄ N ⁺	3,37	0,48	2,14	0,057	3,40	0,03	1,01	338	1,01
3	Pr ₄ N ⁺	3,79	0,42	1,74	0,046	4,21	0,42	1,11	642	0,66
4	Bu ₄ N ⁺	4,13	0,39	1,48	0,039	4,92	0,79	1,19	1034	0,48
5	Pe ₄ N ⁺	4,43	0,36	1,12	0,030	6,48	2,05	1,46	2333	0,28
Вода										
1	Me ₄ N ⁺	2,80	0,57	44,90	1,20	3,06	0,26	1,09	13	23,5
2	Et ₄ N ⁺	3,37	0,48	32,70	0,87	4,22	0,85	1,25	34	12,4
3	Pr ₄ N ⁺	3,79	0,42	23,40	0,62	5,88	2,09	1,55	93	6,33
4	Bu ₄ N ⁺	4,13	0,39	19,34	0,52	7,13	3,00	1,73	163	4,38
5	Pe ₄ N ⁺	4,43	0,36	17,40	0,46	7,92	3,49	1,79	227	3,48

Проведенное же нами исследование [9] на примере водных растворов однозарядных ионов различной природы показало, что именно ионы, для которых $\bar{d} < r_i$ или $(\bar{d} - r_i) < 0$ являются отрицательно сольватированными. Наш подход к установлению влияния ионов на подвижность молекул растворителей с пространственной сеткой Н-связей основан на экспериментально установленном факте отклонения от закона Стокса-Эйнштейна. В качестве меры ближней сольватации ионов нами предлагается отклонение от закона Стокса-Эйнштейна $(\bar{d} - r_i)$. Величина \bar{d} всегда положительна, а её изменение относительно поведения иона в континууме, описываемое структурным радиусом r_i , является знакопеременным.

Рассчитываемый по закону Стокса-Эйнштейна параметр \bar{d} сопоставляли со структурным радиусом

иона. Следует обратить внимание на то, что r_i не используется в расчётах микроскопических характеристик трансляционного смещения (\bar{d} , τ , V). Следуя [20], структурный радиус иона рассматривали как его «неотъемлемое» и «неизменное» свойство, как характеристику, которая количественно учитывает поведение иона в континуальном приближении.

Оказалось, что для большинства случаев в ЭГ и в воде закон Стокса-Эйнштейна не выполняется (параметр $\bar{d} > r_i$ или $\bar{d} < r_i$) кроме тех, для которых установлено явление перехода от отрицательной сольватации к положительной ($\Delta E_i = 0$, $(\bar{d} - r_i) = 0$, $\bar{d} = r_i$). Учитывая факт невыполнения закона Стокса-Эйнштейна для большинства ион-молекулярных систем и выводы Маркуса [20] концепция «стоксовского» радиуса заменена нами [9,10] на длину

трансляционного смещения \bar{d} , а толщины сольватной оболочки $(\bar{d} - r_i) \geq 0$ на отклонение от закона Стокса-Эйнштейна. Заметим, что величина оцениваемого параметра \bar{d} , также как и τ , и V , не зависят от механизма диффузии (прыжковый или дрейфовый).

Для объяснения выбора разности $(\bar{d} - r_i)$ в качестве меры влияния иона на подвижность молекул растворителя ближайшего окружения (ближней сольватации) представим коэффициент трения (КТ) в виде суммы его составляющих. Попытки использования КТ для анализа влияния на электрическую проводимость предпринимались неоднократно [21, 22]. Следуя за Волинесом [23, 24] представим общий КТ (ζ) как сумму двух составляющих:

вязкостного ($\zeta_{\text{вязк}}$) и аттракционного ($\zeta_{\text{ат}}$):

$$\zeta = \zeta_{\text{вязк}} + \zeta_{\text{ат}}. \quad (6)$$

Вязкостный КТ в первом приближении опишем уравнением Стокса-Эйнштейна:

$$\zeta_{\text{вязк}} = f r_i \eta_0, \quad (7)$$

где коэффициент f равен для гидродинамических условий: прилипания (6 π), скольжения (4 π).

Общий КТ выразим через коэффициент диффузии иона (D_i^0):

$$\zeta = \frac{kT}{D_i^0} = f \bar{d} \eta_0. \quad (8)$$

Уравнение (6) перепишем относительно $\zeta_{\text{ат}}$:

$$\zeta_{\text{ат}} = \zeta - f r_i \eta_0. \quad (9)$$

После подстановки в уравнение (9) одного из значений ζ из уравнения (8) получим:

$$\zeta_{\text{ат}} = \frac{kT}{D_i^0} - f r_i \eta_0. \quad (10)$$

Заменив в уравнении (10) первый член эквивалентной величиной $f \bar{d} \eta_0$ согласно уравнению (8), получим:

$$\zeta_{\text{ат}} = f \bar{d} \eta_0 - f r_i \eta_0 = f (\bar{d} - r_i) \eta_0. \quad (11)$$

В коэффициенте аттракционного трения $\zeta_{\text{ат}}$ отражается информация относительно влияния иона на растворитель, кроме той, которая описывается законом Стокса-Эйнштейна. В общем коэффициенте трения ζ содержится информация о влиянии иона на растворитель, т.е. о ближней сольватации.

Разность $(\bar{d} - r_i)$ следует из разности между общим и вязкостным КТ, соответственно характеризующихся параметрами \bar{d} и r_i . Параметр \bar{d} рассматривается нами [9] как микроскопическая характеристика длины некоторого дискретного смещения, которую ион проходит за характерное время (τ) между двумя равновесными положениями. Величина \bar{d} зависит от структурного радиуса иона, от плотности заряда (m_i^{ob}) и от растворителя.

Установленная корреляция между знаком отклонения $(\bar{d} - r_i)$ от закона Стокса-Эйнштейна и ближней сольватацией ионов по Самойлову в воде свидетельствует о том, что диффузия ионов связана с ближней сольватацией, а параметр \bar{d} является её количественной характеристикой. С другой стороны, установленная корреляция является подтверждением физического обоснования выбора $(\bar{d} - r_i)$ в качестве меры ближней сольватации и позволяет проводить интерпретацию полученных результатов и установленных закономерностей в рамках положений молекулярно-кинетического подхода [3], развиваемого Родниковой [7] для неводных растворителей с пространственной сеткой Н-связей.

Как отмечалось выше, разность между линейными параметрами $(\bar{d} - r_i)$ может быть равной нулю, больше и меньше последнего. Наиболее простой случай характеризуется критериями $\Delta E_i = 0$ [3] и $(\bar{d} - r_i) = 0$ [9] и соответствует реальному явлению перехода от отрицательной к положительной сольватации. Фактически при предельной температуре перехода выполняется закон Стокса-Эйнштейна, что соответствует уравниванию противоположных вкладов в ΔE_i от I-M и M-M короткодействующих взаимодействий [24]. Наш критерий соответствует выполнению закона Стокса-Эйнштейна, $\bar{d} = r_i$, отсутствию сольватации. Торможение иона в этом случае осуществляется только за счёт вязкости.

Наиболее интересный случай отрицательной сольватации характеризуется критериями $\Delta E_i < 0$ [3] и $(\bar{d} - r_i) < 0$ [9]. Ионы этой группы относят к структуроразрушителям. Они повышают подвижность молекул растворителя. Согласно Самойлову [3] при сольватации с $\Delta E_i < 0$ связь I-M слабее связи M-M. Уменьшение \bar{d} по сравнению с r_i вызвано дополнительным к вязкостному торможением, обусловленным сеткой Н-связей в растворителе, что тормозит обмен молекулами растворителя сольватной оболочки и в объёме растворителя.

Ранее [25] нами с использованием феноменологии молекулярной теории Волинеса была рассчитана составляющая КТ коэффициента аттракционного трения $\zeta_{\text{ат}}$ для катионов лития и Цунделя и для анионов Cl^- , Br^- , I^- в воде и в *n*-спиртах и установлено, что величина $\zeta_{\text{ат}}$ характеризуется знакопеременными значениями. В работе [25] было показано, что знакопеременность определяется противоположно действующими составляющими от короткодействующих I-M и M-M взаимодействий:

$$\zeta_{\text{ат}} = \zeta^{\text{MM}} + \zeta^{\text{IM}}. \quad (12)$$

Общий знак $\zeta_{\text{ат}}$ зависит от преобладания влияния одной из составляющих. При этом всегда отрицательный вклад [25] в $\zeta_{\text{ат}}$ от короткодействующей ζ^{MM} свидетельствует о потенциальной реакционной способности растворителя.

Из проведенного анализа результатов расчета микроскопических характеристик трансляционного смещения (МХТС) для исследованных ионов в ЭГ и в воде установлены следующие закономерности:

1. Величина \bar{d} для ионов ТАА в этиленгликоле и в воде зависит от структурного радиуса иона и от растворителя (табл. 1). Для исследованных ионов величина \bar{d} в ЭГ меньше, чем в воде (табл. 1), что свидетельствует о том, что торможение ионов в ЭГ больше, чем в воде.

2. Установлена корреляция между знаком отклонения длины дискретного диффузионного смещения \bar{d} от структурного радиуса иона (r_i) в виде $(\bar{d} - r_i)$ или \bar{d}/r_i и сольватируемостью ионов по Самойлову.

3. Зависимости параметра $(\bar{d} - r_i)$ от $m_i^{об}$ описываются кривыми без экстремумов (рис. 1). При этом в случае воды разности $(\bar{d} - r_i)$ положительные, а в ЭГ отрицательное значение параметра $(\bar{d} - r_i)$ наблюдается только для иона Me_4N^+ , что свидетельствует о его отрицательной сольватации.

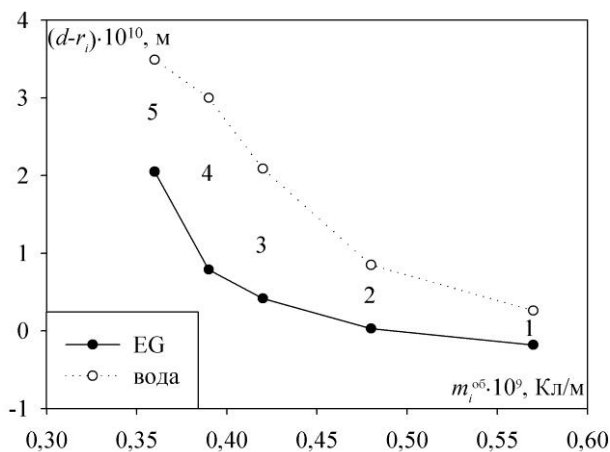


Рисунок 1 – Зависимость параметра $(\bar{d} - r_i)$ от обобщенного момента для ионов ТАА в воде и ЭГ

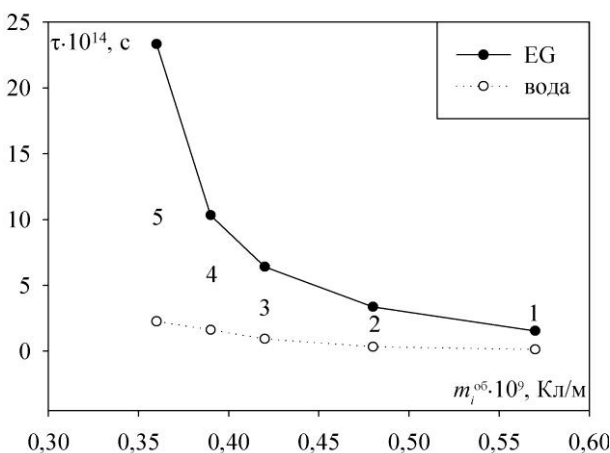


Рисунок 2 – Зависимость времени трансляционного смещения ионов ТАА от обобщенного момента в воде и ЭГ

4. Зависимости τ (рис. 2) и V (рис. 3) от $m_i^{об}$ неоднотипны. Параметр τ в ЭГ превышает те же значения в воде в 9–14 раз, что свидетельствует о тормозящем эффекте дрейфа ионов ТАА, вызванного влиянием вязкости растворителя. Наоборот, скорость трансляционного смещения ионов ТАА в воде выше, чем в ЭГ в 6–12 раз.

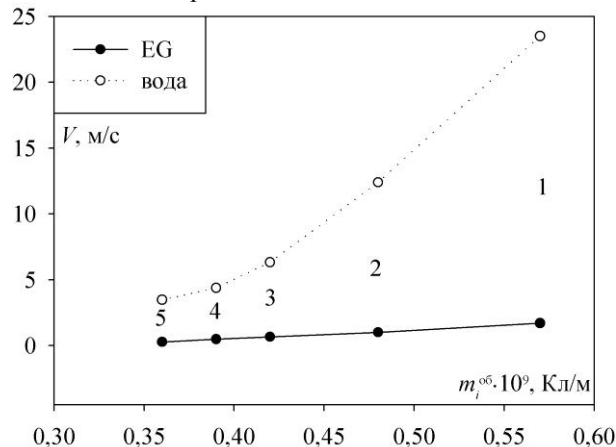


Рисунок 3 – Зависимость скорости трансляционного смещения ионов ТАА от обобщенного момента в воде и ЭГ

Список литературы

- Marcus Y. Tetraalkylammonium ions in aqueous and non-aqueous solutions//J.Solut.Chem. – 2008. – V. 37. – № 8. – P.1071–1098.
- Измайлов Н.А. Избранные труды. – Киев, Наукова думка, 1967. – 460 с.
- Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 183 с.
- Калугин О.Н. Динамика сольватированного иона в бесконечно разбавленном растворе// Вестник Харьк. ун-та. Химия. – 2002. – № 573. – Вып. 9(32). – С. 13–45.
- Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Отлейкина Е.Г. Новый параметр структурных эффектов ионов в растворителе // Вестник Харьк. ун-та. Химия. – 1998. – № 2. – С. 149–152.
- Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. – М.: Мир, 1976. – 596 с.
- Родникова М.Н. Отрицательная гидратация//Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – № 2. – С. 214–219.
- Rodnikova M.N., Nosova T.A., Markova V.G., Dudnikova K.T. Отрицательная и сольвофобная сольватация ионов в моноэтаноламине //Doklady Akademii nauk.–1992. – V. 327. – № 1. – P. 96–99.
- Bulavin V.I., V'yunnyk I.M., Lazareva Y.I. Diffusion and microscopic characteristics of singly charged ion transfer in extremely diluted aqueous solutions//Ukrainian Journal of Physics, 2017. – V. 62. – № 9. – P. 769–78.
- Лазарева Я. И., Вьюнник И. Н., Булавин В. И. О замене концепции «стоксовского» радиуса на длину трансляционного смещения иона// IX Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2017" (ХКЧ'17), 18–20 квітня 2017 року: тези доповідей. –Х.: ХНУ імені В.Н.Каразіна, 2017. – С. 22–23.
- Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л., Химия, 1984. – 272 с.
- Stickard K., Skinner J. Negative viscosity B coefficients in nonaqueous solvents// J. Phys. Chem. – 1969. – V.73. – № 6. – P. 2060–2062.
- Ергин Ю.В. Магнитные свойства и структура растворов электролитов. – М.:Наука, 1983. – 183 с.
- Kalugin O.N., Lebed A.V., Vyunnik I.N. Properties of 1-1 electrolytes solutions in ethylene glycol at temperatures from 5 to 175 °C Part 2//J. Chem. Soc., Faraday Trans.– 1998. – V. 94.– № 15. – P. 2103–2107.
- Lebed A.V., Kalugin O.N., Vyunnik I.N. Properties of 1-1 electrolytes solutions in ethylene glycol at temperatures from 5 to

- 175 °C Part I. Conductance measurements and experimental data treatment // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1998. – V. 94. – № 15. – P. 2097–2101.
16. Marcus Y. Ions in solution and their solvation. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2015. – 298 p.
 17. Шапаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. – М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1956. – 508 с.
 18. Atkins, P., de Laura, J.: Atkins' Physical Chemistry, 9th edn. Oxford University Press, Oxford (2010).
 19. Кузнецова Е.М. Интерпретация ионных радиусов Стокса в растворах электролитов // Ж. физ. химии, 2005. – Т. 79. – № 7. – С. 1321–1324.
 20. Marcus Y. Are ionic Stokes radii of any use? // J. Solution. Chem. – 2012. – V. 41. – № 11. – P. 2082–2090.
 21. Ibuki K., Nakahara M. Test of the Hubbard-Onsager dielectric friction theory of ion mobility in nonaqueous solvents. 1. Ion-size effect // J. Phys. Chem. 1987. V.91. No.7. P.1864–1867.
 22. Ibuki K., Nakahara M. J. Test of the Hubbard-Onsager dielectric friction theory of ion mobility in nonaqueous solvents. 2. Temperature effect // Phys. Chem. 1987. V.91. No.16. P.4411–4414.
 23. Wolynes P.G. Molecular theory of solvated ion dynamics // J. Chem. Phys. – 1978. – V. 68. – № 2. – P. 473–483.
 24. Evans D.F., Tominaga T., Hubbard J.B., Wolynes P.G. Ionic mobility. Theory meets experiment // J. Phys. Chem., 1979. – V. 83, № 20. – P. 2669–2678.
 25. V. I. Bulavin, I. N. V'yunnik, A. V. Kramarenko Kinetic solvation and electrical conductance of proton in infinitely diluted solutions of hydrogen halides in primary alcohols and in water: influence of temperature and solvent, Journal of Molecular Liquids 242 (2017) 1296 – 1309.
 9. Bulavin V.I., V'yunyuk I.M., Lazareva Y.I. Diffusion and microscopic characteristics of singly charged ion transfer in extremely diluted aqueous solutions // Ukrainian Journal of Physics, 2017. – V. 62. – № 9. – P. 769–778.
 10. Lazareva. J. I., V'yunnik I. N., Bulavin V. I., O zamene koncepcii "stoksovskogo" radiusa na dlinu translacionnogo smeshhenija iona, in: IX Vseukrains'ka naukova konferencija studentiv ta aspirantiv Himichni Karazins'k chitannja – 2017 (HKCh-17), 18–20 kvitnja 2017 roku: tezy dopovidej, KhNU im. Karazina, 2017, pp. 22–23.
 11. Krestov G.A. Termodinamika ionnykh processov v rastvorakh, Khimiya, Leningrad, 1984. – 272 p.
 12. Crickard K., Skinner J. Negative viscosity B coefficients in nonaqueous solvents // J. Phys. Chem. – 1969. – V.73. – № 6. – P. 2060–2062.
 13. Yergin J.V. Magnitnye svoystva i struktura rastvorov jelektrolitov, Nauka, Moscow, 1983. – 183 c.
 14. Kalugin O.N., Lebed A.V., Vyunnik I.N. Properties of 1-1 electrolytes solutions in ethylene glycol at temperatures from 5 to 175 °C Part 2 // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1998. – V. 94. – № 15. – P. 2103–2107.
 15. Lebed A.V., Kalugin O.N., Vyunnik I.N. Properties of 1-1 electrolytes solutions in ethylene glycol at temperatures from 5 to 175 °C Part 1. Conductance measurements and experimental data treatment // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1998. – V. 94. – № 15. – P. 2097–2101.
 16. Marcus Y. Ions in solution and their solvation. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2015. – 298 p.
 17. M. I. Shahparonov, Vvedenie v molekularnuju teoriju rastvorov, Gostehteorizdat, Moscow, 1956. – 508 p.
 18. Atkins, P., de Laura, J.: Atkins' Physical Chemistry, 9th edn. Oxford University Press, Oxford (2010).
 19. Kuznecova E.M. Interpretacija ionnyh radiusov Stoksa v rastvorah jelektrolitov // Zh. fiz. himii, 2005. – Т. 79. – № 7. – С. 1321–1324.
 20. Marcus Y. Are ionic Stokes radii of any use? // J. Solution. Chem. – 2012. – V. 41. – № 11. – P. 2082–2090.
 21. Ibuki K., Nakahara M. Test of the Hubbard-Onsager dielectric friction theory of ion mobility in nonaqueous solvents. 1. Ion-size effect // J. Phys. Chem. 1987. V.91. No.7. P.1864–1867.
 22. Ibuki K., Nakahara M. J. Test of the Hubbard-Onsager dielectric friction theory of ion mobility in nonaqueous solvents. 2. Temperature effect // Phys. Chem. 1987. V.91. No.16. P.4411–4414.
 23. Wolynes P.G. Molecular theory of solvated ion dynamics // J. Chem. Phys. – 1978. – V. 68. – № 2. – P. 473–483.
 24. Evans D.F., Tominaga T., Hubbard J.B., Wolynes P.G. Ionic mobility. Theory meets experiment // J. Phys. Chem., 1979. – V. 83, № 20. – P. 2669–2678.
 25. V. I. Bulavin, I. N. V'yunnik, A. V. Kramarenko Kinetic solvation and electrical conductance of proton in infinitely diluted solutions of hydrogen halides in primary alcohols and in water: influence of temperature and solvent, Journal of Molecular Liquids 242 (2017) 1296 – 1309.

References (transliterated)

1. Marcus Y. Tetraalkylammonium ions in aqueous and non-aqueous solutions // J. Solut. Chem. – 2008. – V. 37. – № 8. – P. 1071–1098
2. Izmaylov N.A. Izbrannye trudy, Naukova Dumka, Kiev, 1967. – 460 p.
3. Samoilov O. Y. Struktura vodnyh rastvorov jelektrolitov i gidracija ionov, USSR Acad. of Sciences Publ., Moscow, 1957. – 183 p.
4. Kalugin O. N. Dinamika sol'vatirovannogo iona v beskonechno razbavlennoe rastvore, Kharkov University Bull.: Chem. Series 9 (2002) p. 13–45.
5. Kalugin O. N., V'yunyuk I. N., Otleykina E. G. Novyj parametr strukturnykh jeffektov ionov v rastvoritele, Kharkov University Bull.: Chem. Series 2 (1998) p. 149–152
6. Erdei-Gruz T. Transfer Phenomena in Water Solutions, John Wiley & Sons, New York, 1974.
7. Rodnikova M. N., Negative hydration Russian Journal of Electrochemistry 39 (2003) 214–219.
8. Rodnikova M.N., Nosova T.A., Markova V.G., Dudnikova K.T. Отрицательная и сольвофобная сольватация ионов в моноэтанолламина // Doklady Akademii nauk. – 1992. – V. 327. – № 1. – P. 96–99.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Булавін Віктор Іванович (Булавин Виктор Иванович, Bulavin Viktor Ivanovych) – кандидат хімічних наук, професор НТУ «ХПІ», завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна; тел. +38(57)707-64-92 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3451-1613>; e-mail: bulavin@kpi.kharkov.ua.

В'юнник Іван Миколайович (В'юнник Иван Николаевич, Vyunnik Ivan Nikolajevych) – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії ХНУ ім. В. Н. Каразіна, м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707-54-83. e-mail: vladdal@gmail.com.

Крамаренко Андрій Вікторович (Крамаренко Андрей Викторович, Kramarenko Andrii Viktorovych) – старший викладач кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707-68-32; e-mail: avkramar@gmail.com.

Русінов Олександр Іванович (Русинов Александр Иванович, Rusinov Alexandr Ivanovych) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707-61-20 e-mail: supre-santa@mail.ru.

Мінаков Віталій Олександрович (Минаков Виталий Александрович, Minakov Vitalii Alexandrovych) – студент 6-го курсу хімічного факультету ХНУ ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707-54-83; e-mail: witalik.minakow.1997@mail.ru.

Надійшло (received) 15.09.19.

ЗМІСТ

К. О. Махлай, М. А. Цейтлін, И. Ф. Райко Закономірності коагуляції стічних вод птахофабрик з різним складом стоків.....	3
М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, І.Ю. Єрмоленко, Г. В. Каракуркчі, Г.Ш. Яр-Мухамедова Керування складомі властивостями бінарних і тернарних електролітичних вольфрамвмісних покривів	10
Г. В. Каракуркчі, К. Б. Богданова, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь Вплив тривалості пео на морфологію та міцнісні характеристики покриттів	16
С. М. Логвінков, Г. М. Шабанова, В. Г. Кобзін, А. М. Корогодська, В. М. Шумейко, Х.-Б. Фішер Гідроізоляційно-декоративна штукатурка для бетонних резервуарів	22
В. Б. Дістанов, Л. С. Мироненко, Т. В. Фалалєєва, А. А. Породнов, Є. А. Голубенко Гідразони і формазани – дослідження і технологія	28
В. Л. Авраменко, О. В. Близнюк, Л. П. Підгорна, Г. М. Черкашина, О. М. Рассоха, Т. В. Коломеєць Дослідження процесів рециклінгу змішаних відходів споживання термопластів та впровадження виробів на їх основі в промисловість.....	40
Л. В. Кричковська, Є. А. Єлнаггар, В. Л. Дубоносів Пошуки сорбентів для елюації нафтопродуктів з води.....	47
Г. М. Шабанова, А. М. Корогодська, О. О. Гапонова, Р. М. Ворожбіян Мікроскопія клінкеру модифікованого глиноземного цементу	53
О. Й. Міхедькіна, І. В. Перетяцько, І. І. Мельник, В. В. Анан'єва, О. В. Циганков Синтез та дослідження похідних піролу в якості стимуляторів росту на насінні зернових культур.....	58
В. І. Булавін, І. М. В'юник, А. В. Крамаренко, О. І. Русинов, В. О. Мінаков Ближня сольватація іонів тетраалкіламмонію в етиленгліколі і у воді	63

СОДЕРЖАНИЕ

К. А. Махлай, М. А. Цейтлин, В. Ф. Райко Закономерности коагуляции сточных вод птицефабрик с различным составом стоков	3
Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, И. Ю. Ермоленко, А. В. Каракурчи, Г. Ш. Яр-Мухамедова Управление составом и свойствами бинарных и тернарных электролитических вольфрамсодержащих покрытий.....	10
А. В. Каракурчи, Е. Б. Богданова, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь Влияние продолжительности пэо на морфологию и прочностные характеристики покрытий	16
С. М. Логвинков, Г. Н. Шабанова, В. Г. Кобзин, А. Н. Корогодская, В. Н. Шумейко, Х.-Б. Фишер Гидроизоляционно-декоративная штукатурка для бетонных резервуаров.....	22
В. Б. Дістанов, Л. С. Мироненко, Т. В. Фалалєєва, А. А. Породнов, Є. А. Голубенко Гідразони і формази – дослідження і технологія	28
В. Л. Авраменко, А. В. Близнюк, Л. Ф. Подгорная, А. Н. Черкашина, А. Н. Рассоха, Т. В. Коломеец Исследование процессов рециклинга смешанных отходов потребления термопластив и внедрение изделий на их основе в промышленность	40
Л. В. Кричковская, Е. А. Элнаггар, В. Л. Дубоносков Поиски сорбентов для элюации нефтепродуктов из воды.....	47
Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, Е. А. Гапонова, Р. М. Ворожбян Микроскопия клинкера модифицированного глиноземистого цемента	53
Е. И. Михедькина, И. В. Перетяшко, И. И. Мельник, В. В. Ананьева, А. В. Цыганков Синтез и исследование производных пиррола в качестве стимуляторов роста на семенах зерновых культур.....	58
В. И. Булавин, И. Н. Вьюнник, А. В. Крамаренко, А. И. Русинов, В. А. Минаков Ближняя сольватация ионов тетраалкиламмония в этиленгликоле и в воде	63

ABSTRACT

K. Makhlay, M. Zeitlin, V. Raiko Rules of poultry abattoir wastewater with different composition by coagulation.....	3
N. D. Sakhnenko, M. V. Ved', I. Y. Yermolenko, A.V. Karakurkchi, G.Sh.Yar-Mukhamedova Control of composition and properties of binary and ternary electrolytic tungsten containing coatings	10
A. V. Karakurkchi, K. B. Bohdanova, M. D. Sakhnenko, M. V. Ved' Effect of peo duration on morphology and strength characteristics of coatings	16
S. Logvynkov, H. Shabanova, V. Kobzyn, A. Korohodska, V. Shumejko, H.-B. Fischer Hydro-isolating decorative plaster for concrete reservoirs	22
V. B. Distanov, L. S. Myronenko, T. V. Falaleeva, A. A. Porodnov, E. A. Golubenko Hydrazones and formazans - investigation and technology.....	28
V. L. Avramenko, O. V. Bliznyuk, L. F. Podgornaya, A. N. Cherkashina, A. N. Rassoha, T. V. Colomec Investigation of recycling processes of mixed waste of consumption of thermoplastics and introduction of products on their basis in industry	40
L. Krichkovskaya, E. A. Essam, V. L. Dubonosov Search for sorbents for the elution of petroleum products from water	47
H. Shabanova, A. Korohodska, O. Gaponova, R. Vorozhbüian Microscopic researches of Modified alumina cement clinker	53
E. I. Mikhedkina, I. V. Peretyatko, I. I. Melnyk, V. V. Ananieva, O. V. Tsygankov Synthesis and research of derivatives of a pyrrol as growth-promotion factors on seeds of grain crops.....	58
V. I. Bulavin, I. N. Vyunnik, A. V. Kramarenko, A. I. Rusinov, V. A. Minakov Near solvation of tetraalkylammon ions in ethylene glycol and in water	63

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО ПОЛІТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ».

СЕРІЯ: ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

Збірник наукових праць

№ 2 – 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. Делова

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 10.10.2019. 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