ISSN 2079-0821 (print)
ISSN 2708-5252 (Online)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
1885
«ХПІ»

ВІСНИК

Національного технічного університету «ХПІ»

Серія:
Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 2(8)'2022

Харків
2022

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(8)’2022

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

Bulletin of the National Technical University “KhPI”

Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology

№ 2(8)’2022

Collection of Scientific papers

The edition was founded in 1961

Харків
НТУ «ХПІ», 2022

Kharkiv
NTU “KhPI”, 2022

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», 2022. – № 2(8)'2022. – 70 с. – ISSN 2079-0821(print) та ISSN 2708-5252(Online).

У збірнику представлені результати теоретичних та експериментальних досліджень в галузі органічної та неорганічної хімії, хімічної технології та інженерії з різних спеціалізацій, промислової біотехнології, екології, ресурсозбереження та захисту навколишнього середовища.
The collection presents the results of theoretical and experimental research in the field of organic and inorganic chemistry, chemical technology and engineering from different specializations, industrial biotechnology, ecology, resource saving and environmental protection.

Свідоцтво Міністерства юстиції України КВ №23780-13620Р від 14 лютого 2019 року.

Мова статей – українська та англійська.
«Вісник національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія» включено до категорії Б «Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора наук, кандидата наук та ступеня доктора філософії», затвердженого Наказом МОН України №409 від 17.03.2020 р.
«Вісник національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія» включений до зовнішніх інформаційних систем, у тому числі в наукометричну базу даних Index Copernicus (Польща), індексується пошуковими системами Google Scholar і Crossref; зареєстрований у світовому католозі періодичних видань бази данихUlrich`s Periodicals Directory (New Jersey, USA).
Офіційний сайт видання: http://ccte.kpi.edu.ua/

Засновник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».

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.
Члени редколегії:
Авраменко В. Л., к-т техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;
Арсєньєва 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;
Вєдь 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;
Россихін 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;
Тульський 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;
Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Univesität Weimar, Fakultät Bauingenieur-wesen 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.

Founder National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute".

Editorial staff:
Associate editor:
Ryshchenko Igor, dr. tech. sc., prof . NTU"KhPI", Ukraine.
Executive secretary:
Gaponova Olena, Ph.D., cd. tech. sc. prof., NTU «KhPI», Ukraine.
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;
Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Univesität Weimar, Fakultät Bauingenieur-wesen 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., Professor, Associate Prof., Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Lithuania;
Volker Hesse, Dr., Geschäftsführer bei Saint-Gobain Ceramic

Рекомендовано до друку Вченою Радою НТУ «ХПІ»
Протокол № 9 від 25 листопада 2022 р.

© Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут, 2022

UDC 541.135 doi: 1020998/20790821.2022.02.01

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

THERMODYNAMICS OF ION PAIR CONVERSION IN ALCOHOL SOLUTIONS OF HYDROGEN CHLORIDE

The thermodynamic quantities of the dissociation stages of contact ion pairs (CIP) and solvent-separated ion pairs (SSIP) into ions, conversion of CIP into SSIP of the ionization process of HCl in *n*-alcohols from methyl to *n*-octyl at 278.15 – 328.15 K, i.e. in non-aqueous solvents that are most frequently used in chemical research and in chemical technology have been calculated. The proton and chloride ion forming HCl are modeled in a comparative study of the solvation process and the molecular mechanism of acid ionization in various solvents, which emphasizes the relevance of this study, in which the influence of the nature of the solvent, hydrogen chloride ions and temperature on the above thermodynamic quantities are considered. The calculation of the dissociation constants of CIP was carried out according to Ebeling's equation, which takes into account the short-range repulsive forces between the ions in the ion pair and the dispersion interactions between the solvent molecules. The dissociation constants and thermodynamic quantities of SSIPs have been calculated by the Schwartz method, which evaluates the physical and chemical parameters of the solvent (besides the dielectric permittivity also the free volume of the solvent molecules, isothermal compressibility, etc.) that significantly affect the properties of ion pairs. The main conclusions drawn from our analysis of the array of thermodynamic data on the ionization stages of HCl in *n*-alcohols from methyl to *n*-octyl: (a) in methanol the predominant among the ion pairs are SSIPs, in ethanol the concentration of CIPs and SSIPs is approximately the same, and in other alcohols, the CIPs predominate; b) the concentration of CIPs increases with increasing alkyl radical of the alcohol when passing from methanol to *n*-octanol respectively from 30% to 95%; c) ratio of enthalpic ($\Delta_{conv}H°$) and entropic ($-T\Delta_{conv}S°$) factors in methanol and ethanol ensures spontaneous conversion of CIP to SSIP; d) in alcohols from *n*-propyl to *n*-octyl values and sign $\Delta G°$ for the stages of dissociation of CIP and SSIP into ions and conversion of CIP to SSIP are determined by the entropic term ($-T\Delta S°$), which leads to deconversion of ion pairs, i.e., the conversion of SSIPs into CIPs.

Keywords: ion pairs; proton; conversion; hydrogen chloride; primary alcohols; acids ionization.

В.І. БУЛАВІН, І.М. В'ЮНИК, А.В. КРАМАРЕНКО, О.І.РУСІНОВ

ТЕРМОДИНАМІКА КОНВЕРСІЇ ІОННИХ ПАР У СПИРТОВИХ РОЗЧИНАХ ХЛОРОВОДНЮ

Проведено розрахунок термодинамічних характеристик стадій дисоціації контактних іонних пар (КІП) та розділених розчинником іонних пар (РІП) на іони, конверсії КІП у РІП процесу іонізації HCl в *н*-спиртах від метилового до *н*-октилового при 278,15 – 328,15 К , тобто у неводних розчинниках, які найчастіше використовуються при хімічних дослідженнях та у хімічній технології. Протон та хлорид-іон, що утворюють HCl, є модельними при порівняльному дослідженні процесу сольватації та молекулярного механізму іонізації кислот у різних розчинниках, що наголошує на актуальності даного дослідження, в якому розглянуто вплив природи розчинника, іонів хлороводню та температури на зазначені вище термодинамічні характеристики. Розрахунок констант дисоціації КІП проводили за рівнянням Ебелінга, що враховує короткодіючі сили відштовхування між іонами в іонній парі та дисперсійні взаємодії між молекулами розчинника. Константи та термодинамічні характеристики дисоціації РІП обчислювали за методикою Шварца, в якій враховуються фізико-хімічні параметри розчинника (крім діелектричної проникності також вільний об'єм молекул розчинника, ізотермічна стисливість та ін.), що істотно впливають на властивості іонних пар. Основні висновки, зроблені на підставі аналізу отриманого нами масиву термодинамічних даних щодо стадій іонізації HCl в *н*-спиртах від метилового до *н*-октилового: а) в метанолі серед іонних пар переважають РІП, в етанолі концентрація КІП і РІП приблизно однакова, а в інших спиртах переважають КІП; б) концентрація КІП зі зростанням алкільного радикала спирту збільшується при переході від метанолу до *н*-октанолу відповідно від 30 до 95%; в) співвідношення ентальпійного ($\Delta_{конв}H°$) та ентропійного ($-T\Delta_{конв}S°$) факторів у метанолі та етанолі сприяє самочинній конверсії КІП у РІП; г) у спиртах від *н*-пропілового до *н*-октилового значення та знак $\Delta G°$ для стадій дисоціації КІП і РІП на іони та конверсії КІП у РІП визначаються ентропійною складовою ($-T\Delta S°$), що призводить до деконверсії іонних пар, тобто перетворення РІП на КІП.

Ключові слова: іонні пари; протон; конверсія; хлороводень; *н*-спирти; іонізація кислот.

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

ТЕРМОДИНАМИКА КОНВЕРСИИ ИОННЫХ ПАР В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРОВОДОРОДА

Проведен расчет термодинамических характеристик стадий диссоциации контактных ионных пар (КИП) и разделенных растворителем ионных пар (РИП) на ионы, конверсии КИП в РИП процесса ионизации HCl в *н*-спиртах от метилового до *н*-октилового при 278,15 – 328,15 К, т.е. в неводных растворителях, которые наиболее часто используются при химических исследованиях и в химической технологии. Протон и хлорид-ион, образующие HCl, являются модельными при сравнительном исследовании процесса сольватации и молекулярного механизма ионизации кислот в различных растворителях, что подчеркивает актуальность данного исследования, в котором рассмотрено влияние природы растворителя, ионов хлороводорода и температуры на указанные выше термодинамические характеристики. Расчет констант диссоциации КИП проводили по уравнению Эбелинга, учитывающее короткодействующие силы отталкивания между ионами в ионной паре и дисперсионные взаимодействия между молекулами растворителя. Константы и термодинамические характеристики диссоциации РИП вычисляли по методике Шварца, в которой учитываются физико-химические параметры растворителя (кроме диэлектрической проницаемости также свободный объем молекул растворителя, изотермическая сжимаемость и др.), существенно влияющих на свойства ионных пар. Основные выводы, сделанные на основании анализа полученного нами массива термодинамических данных по стадиям ионизации HCl в *н*-спиртах от метилового до *н*-октилового: а) в метаноле преобладающими среди ионных пар являются РИП, в этаноле концентрация КИП и РИП примерно одинакова, а в остальных спиртах преобладают КИП; б) концентрация КИП с ростом алкильного радикала спирта увеличивается при переходе от метанола к *н*-октанолу соответственно от 30 до 95 % ; в) соотношение энтальпийного ($\Delta_{конв}H°$) и энтропийного ($-T\Delta_{конв}S°$) факторов в метаноле и этаноле способствует самопроизвольной конверсии КИП в РИП; г) в спиртах от *н*-пропилового до *н*-октилового значения и знак $\Delta G°$ для стадий диссоциации КИП и РИП на ионы и конверсии КИП в РИП определяются энтропийной составляющей ($-T\Delta S°$), что приводит к деконверсии ионных пар, т.е. превращению РИП в КИП.

Ключевые слова: ионные пары; протон; конверсия; хлороводород; *н*-спирты; ионизация кислот.

© В.І. Булавін, І.М. В'юнік, А.В. Крамареко, О.І.Русінов, 2022

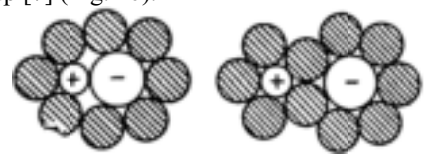
Introduction. Ionization of acids in various solvents, in particular in protic ones, belongs to the fundamental processes of physical chemistry that have been attracting the attention of researchers for many decades. The molecular mechanism of acid ionization, the formation of stable proton and ionic pair (IP) states is particularly interesting in this respect, which is very important for understanding elementary chemical processes in non-aqueous acid solutions, in biological processes, etc.

Izmaylov [1] proposed the general scheme of the acids ionization process. Earlier [2] we considered a multi-step process of HCl ionization in *n*-alcohols from methyl to *n*-octyl. Using experimental and calculated equilibrium constants we calculated [2] equilibrium constants for unknown stages of this multistage process. Quantitative quantities of some equilibrium processes were discussed by us earlier [3 – 5]. However, the equilibrium conversion of CIP to SSIP in scientific literature is insufficiently described from our point of view. Practically there are no experimental data on the conversion constants of CIP to SSIP for acids in non-aqueous solvents, which, in our opinion, is related to the problem of choosing the primary simplest stable particle characterizing the proton state in solution and, consequently, the identification of the ion pair containing the proton by various experimental methods.

As is known, an electrolyte solution is an equilibrium mixture of free ions and ionic pairs. In contrast to molecules, ion pairs are stabilized due to weaker interactions and, as a consequence, the distance between the particles in them is larger compared to molecules [6]. Using various experimental and theoretical methods [6], the existence of two different types of ion pairs, CIP and SSIP has been proved.

Contact ion pairs have a single primary solvate shell and represent an electric dipole [7] (Fig. 1a).

In solvent-separated ion pairs, both ions have their own primary solvate shells, but these shells partially overlap [7] (Fig. 1b).



a

b

Figure 1 Types of ion pairs: (a) contact ion pair (CIP); (b) solvent-separated ion pair (SSIP)

The most commonly used experimental method to characterise ionic associates is infrared and Raman spectroscopy [6]. The anion vibrational frequency is "shifted" during the formation of ion pairs and other associates and the degree of shift gives information about the nature of the ion pair varieties. However, the study of ion pairs involving halide ions is difficult by these methods. NMR spectroscopy is also inefficient because the association/dissociation equilibria are rather fast on the NMR time scale. As a result, time-averaged cation and/or anion signals are obtained.

On the other hand, the proton and chloride ion are among the ions used to test model theories of solvation. Thus, in [8 – 10] we analyzed and established the type of solvation of the Cl^--ion (positive or negative) in formamide, N-methylformamide, N,N-dimethylformamide, water, and ethylene glycol at different temperatures and pressures. Therefore, in view of the lack of effective experimental methods, rigorous theoretical approaches should be used to describe the physicochemical properties of ion pairs involving them, in our opinion.

The choice of *n*-alcohols from methanol to *n*-octanol as solvents, which have the same chemical nature and different physicochemical quantities due to different contributions from H-bonding and dispersion interactions, allows us to predict that as the alcohol alkyl group length increases, more and more ions in solution will be in the form of IP. The structure and stability of ion pairs is a function of the structural quantities of the solvent and the ions. In the case of ionogens, the IP can be considered an intermediate between ions and ionogen molecules.

The first attempt to calculate the thermodynamic quantities of conversion stage of CIP to SSIP was performed by us [8] for HCl in *n*-alcohols from methanol to *n*-octanol at 278.15 – 328.15 K using data on the equilibrium constants of the dissociation stages of CIP in SSIP to ions. The dissociation constants of CIP and SSIP into ions in [11] were calculated according to Fuoss's equation [12]. However, inter-ion interactions in electrolyte solutions cannot be reduced to electrostatic interactions alone [13]. Non-Coulomb interactions between ions in protic solvents are also active, and their consideration is fraught with difficulties in taking into account the discrete structure of the solvent and the strong ion-molecular interactions at short distances. In addition, in the Fuoss model [12], the solvent is characterized only by the dielectric permittivity.

The mechanism of formation and structure of IPs in protic solvents with proton participation undoubtedly differs from that for ordinary ions. The inter-ion and ion-molecular interactions of the proton are due to its small size and specific behavior [14]. In contrast to the usual cations the proton has no electrons near the nucleus but has a significant charge density. As a result of its strong polarizing effect on the solvent molecules in solution, the proton exists exclusively in the form of solvates [14]. The specificity of the proton behavior in liquid is largely related to the molecular structure of the solvent of the solvent [13]. The state of the proton in protic solvents has remained debatable to date. It is known that in protic solvents the proton forms charged clusters of the composition HM_n^+ (M is a molecule of the solvent). The simplest of them are the products of primary proton solvation at $n = 1,2$ – the well-known lionium MH^+ and Zundel M_2H^+ cations. For many decades, in model problems of physical chemistry the simplest in composition lionium ion (MH^+) has been considered as a specific solvate. However, a number of works by Yukhnevich et al. [15] rather convincingly argue that the most stable cluster is the Zundel cation, and lionium ion is formed only in concentrated solutions at an equimolar ratio of H^+ ions and solvent molecules. The lionium ion is

a component of the Zundel ($n = 2$) and Eigen ($n = 4$) cations. This situation raises many questions regarding the state of the proton and the transformation of its indicated clusters with increasing temperature. There is no unanimity of opinion concerning the composition of clusters also among the authors [16, 17] who are engaged in molecular dynamic modeling of proto*n*-containing solutions on the basis of protic solvents.

The CIP in alcoholic solutions of hydrogen halides can be represented as a neutral particle consisting of a

$$K_{\text{dis}}^{\text{CIP}} = \frac{1000}{8\pi N_{\text{A}} a^3} \cdot \left(\sum_{m \geq 2}^{\infty} \frac{b^{2m}}{(2m)!(2m-3)} \right)^{-1} \quad (1)$$

In equation (1) N_{A} is Avogadro's constant; For $MH^+_{solv}Cl^-_{solv}$ CIP the parameter a was taken equal to the sum of the crystallographic radius of the Cl^- ion and the radius of the solvent molecule; e is the electron charge in the parameter $b = e^2 / a\varepsilon kT$; ε is the dielectric permittivity (DP) of the solvent; is the Boltzmann constant; T is temperature, K. For SSIP $MH^+_{solv}\,||\,Cl^-_{solv}$, three radii of solvent molecule $a = r_{Cl^-} + 3r_{\text{M}}$ were added to the crystallographic radius of Cl^--ion.

According to [21], equation (1) implicitly takes into account the short-range repulsive forces between the ions in the IP and the dispersion interactions between the solvent molecules. Among the known equations of this type, it is the most acceptable for describing such systems at different temperatures.

The thermodynamic quantities (TDQ) ($\Delta_{\text{dis}}G°$, $\Delta_{\text{dis}}H°$, $\Delta_{\text{dis}}S°$) of contact ion pairs were determined from data on dissociation constants of CIPs by equations (2) – (5):

$$\Delta_{\text{dis}}G^\circ = -RT \ln K_{\text{dis}} \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{dis}}G^\circ = \Delta_{\text{dis}}H^\circ - T\Delta_{\text{dis}}S^\circ \quad (3)$$

lionium ion (alkoxonium) and a halide ion: $(ROH)_2H^+ \ldots Hal^-$. Such representation of CIP is in agreement with the generally accepted one [18, 19]. The H-bond in such formation is asymmetrical. The electron cloud density is shifted towards halide-ion [19]. SSIP can be considered as a formation consisting of a Zundel cation and a H-bonded halide ion: $(ROH)_2H^+ \ldots Hal^-$.

In connection with the above we used Ebeling equation [20] (1) to calculate the dissociation constants of SSIP:

$$\Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{CIP}} = -\left(\frac{\partial \Delta_{\text{dis}}G^\circ_{\text{CIP}}}{\partial T} \right) = -A_1 - 2A_2T \quad (4)$$

$$\Delta_{\text{dis}}H^\circ_{\text{CIP}} = \Delta_{\text{dis}}G^\circ_{\text{CIP}} + T\Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{CIP}} \quad (5)$$

Calculation of $K_{\text{dis}}^{\text{SSIP}}$ was performed according to the Schwartz method [22] using equation (6):

$$-\ln K_{\text{dis}}^{\text{SSIP}} = \left[\left(\frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon a RT} \right) \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln T} \right) + \left(\frac{1}{2} + \frac{\partial \ln V_f}{\partial \ln T} \right) \right] - \left[\left(\frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon a R} \right) \cdot \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} \right) \right] \quad (6)$$

where ε is the dielectric constant of vacuum; R is the molar gas constant; for the SSIP $MH^+_{solv}\,||\,Cl^-_{solv}$ the three radii of the solvent molecule $a = r_{Cl^-} + 3r_{\text{M}}$ were added to the crystallographic radius of the Cl^- ion.

In equation (6), the first term is equal to $\Delta_{\text{dis}}H^\circ_{\text{SSIP}} / RT$, the second one is $\Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{SSIP}} / R$.

The dielectric permittivity of alcohols is taken from [23]. The radius of the alcohol molecules was calculated from the solvent density data given in the monograph [24]. The free volume (V_f) was calculated by the Prigozhin formula [25]:

$$V_f = \frac{R\beta_T}{\alpha_p}$$

where β_T is the isothermal compressibility, α_p is the thermal expansion.

Results.

The results of calculations using equations (1-6) of the TDQ dissociation of CIP and SSIP are given in Table 1 and Table 2.

Table 1 - Thermodynamic characteristics of the HCl CIP dissociation process in *n*-alcohols

T, K	$\Delta_{\text{dis}}G$, kJ/mol							
	methanol	ethanol	*n*-propanol	*n*-butanol	*n*-pentanol	*n*-hexanol	*n*-heptanol	*n*-octanol
278.15	5.82	8.54	8.34	12.1	13.6	15.4	16.6	18.4
288.15	6.28	9.14	9.10	12.9	14.6	16.5	17.8	19.9
298.15	6.77	9.77	10.1	13.7	15.6	17.7	19.3	21.6
308.15	7.29	10.5	11.0	14.9	16.8	19.2	20.9	23.5
318.15	7.96	11.2	12.0	16.1	18.1	20.2	22.8	25.5
328.15	8.40	11.9	13.2	17.0	19.5	22.5	24.8	27.7
T, K	$\Delta_{\text{dis}}H$, kJ/mol							
	methanol	ethanol	*n*-propanol	*n*-butanol	*n*-pentanol	*n*-hexanol	*n*-heptanol	*n*-octanol
278.15	-7.31	-8.36	-7.57	-10.7	-11.2	-9.91	-15.3	-21.7
288.15	-7.96	-9.17	-9.57	-12.9	-14.6	-15.17	-21.0	-26.5
298.15	-8.62	-10.0	-12.1	-15.3	-18.1	-20.5	-26.8	-31.4
308.15	-9.30	-10.8	-13.6	-17.3	-21.6	-26.0	-32.9	-36.5
318.15	-9.87	-11.7	-15.7	-19.6	-25.2	-32.4	-39.1	-41.8
328.15	-10.7	-12.6	-17.9	-22.2	-29.1	-37.8	-45.6	-47.2

Continued Table 1

T, K	$\Delta_{dis}S$, J/(K·mol)							
	methanol	ethanol	*n*-propanol	*n*-butanol	*n*-pentanol	*n*-hexanol	*n*-heptanol	*n*-octanol
278.15	-47.2	-60.8	-63.9	-82.1	-89.1	-91.0	-114.6	-144.3
288.15	-49.4	-63.6	-70.7	-89.6	-100.9	-109.6	-134.6	-161.1
298.15	-51.6	-66.4	-77.5	-97.1	-112.7	-128.1	-154.6	-177.9
308.15	-53.9	-69.1	-84.3	-104.6	-124.5	-146.7	-174.6	-194.7
318.15	-56.1	-71.9	-91.0	-112.1	-136.3	-165.3	-194.6	-211.5
328.15	-58.3	-74.7	-97.8	-119.6	-148.0	-183.9	-214.6	-228.3

Table 2 -Thermodynamic characteristics of the CIP HCl dissociation process in *n*-alcohols

T, K	$\Delta_{dis}G$, kJ/mol							
	methanol	ethanol	*n*-propanol	*n*-butanol	*n*-pentanol	*n*-hexanol	*n*-heptanol	*n*-octanol
278.15	7.57	8.37	8.34	8.82	9.17	9.84	10.0	10.5
288.15	8.17	9.10	9.10	9.74	10.3	11.1	11.4	12.1
298.15	8.81	9.90	10.1	10.7	11.4	12.5	13.1	13.9
308.15	9.51	10.8	11.0	12.0	12.8	14.1	14.9	15.9
318.15	10.3	11.7	12.0	13.4	14.3	15.5	16.9	18.2
328.15	11.0	12.6	13.2	14.7	16.0	17.9	19.3	20.7

Continue Table 2

T, K	$\Delta_{dis}H$, kJ/mol							
	methanol	ethanol	*n*-propanol	*n*-butanol	*n*-pentanol	*n*-hexanol	*n*-heptanol	*n*-octanol
278.15	0.78	-0.14	-1.73	-3.61	-5.21	-6.65	-9.18	-10.7
288.15	0.73	-0.26	-1.95	-3.98	-5.68	-7.28	-10.1	-11.9
298.15	0.67	-0.39	-2.20	-4.29	-6.25	-8.03	-11.1	-13.1
308.15	0.60	-0.54	-2.48	-4.93	-6.91	-8.91	-12.3	-14.5
318.15	0.48	-0.71	-2.80	-5.52	-7.67	-9.49	-13.7	-16.0
328.15	0.44	-0.90	-3.15	-5.94	-8.53	-11.0	-15.2	-17.7

Continued Table 2

T, K	$\Delta_{dis}S$, J/(K·mol)							
	methanol	ethanol	*n*-propanol	*n*-butanol	*n*-pentanol	*n*-hexanol	*n*-heptanol	*n*-octanol
278.15	-24.4	-30.6	-36.2	-44.7	-51.7	-59.3	-69.1	-76.6
288.15	-25.8	-32.5	-38.5	-47.7	-55.3	-63.7	-74.6	-83.3
298.15	-27.3	-34.5	-41.1	-50.4	-59.3	-68.7	-81.0	-90.6
308.15	-28.9	-36.6	-43.8	-55.1	-64.0	-74.5	-88.2	-98.7
318.15	-30.9	-38.9	-46.7	-59.5	-69.2	-78.6	-96.2	-107.5
328.15	-32.3	-41.2	-49.9	-62.9	-74.9	-87.9	-105.1	-117.0

From the data on the dissociation constants of CIP and SSIP, the conversion constants (K_{conv}) [1] of CIP to SSIP were found by relation (8):

$$K_{conv} = \frac{K_{dis}(\text{CIP})}{K_{dis}(\text{SSIP})}. \quad (8)$$

Here Y = *G, H, S*. The values of $\Delta_{conv}G°$, $\Delta_{conv}H°$ and $\Delta_{conv}S°$ are shown in Table 3.

The TDQ conversion of CIP to SSIP was calculated using expression (9) derived from the thermodynamic cycle:

$$\blacksquare_{conv}Y° = \blacksquare_{dis}Y°\ (\text{CIP}) - \blacksquare_{dis}Y°\ (\text{SSIP}) \quad (9)$$

From the analysis of the data obtained on the TDQs of the stages of CIP dissociation, SSIP dissociation and conversion of CIP to SSIP of the multistage process of HCl ionization in *n*-alcohols from methanol to *n*-

octanol at 278.15 – 328.15 K [1] the following regularities were established:

1. The values of $\Delta_{dis}G°$ (CIP) and $\Delta_{dis}G°$ (SSIP) are positive and increase with increasing temperature and the number of carbon atoms in the *n*-alcohol molecule. In this case $\Delta_{dis}G°(CIP) > \Delta_{dis}G°(SSIP)$.

2. The values of $\Delta_{conv}G°$ are also positive, except for HCl solutions in methanol (at 278.15 K – 328.15 K) and in ethanol at 298.15 – 328.15 K. For these cases, $\Delta_{dis}G°(SSIP) > \Delta_{dis}G°(CIP)$ and $\Delta_{conv}G°$ are negative. With increasing temperature $\Delta_{conv}G°$ become more exothermic, and vice versa with increasing hydrocarbon radical.

3. Values of $\Delta_{dis}H°(CIP)$, $\Delta_{dis}H°(SSIP)$, $\Delta_{conv}H°$, $\Delta_{dis}S°(CIP)$, $\Delta_{dis}S°(SSIP)$, $\Delta_{conv}S°$ are negative except values of $\Delta_{dis}H°(SSIP)$ in methanol. As the alkyl group length of *n*-alcohol increases, the enthalpy characteristics of the above processes become more exothermic

4. The values and sign of the change in $G°$ for the dissociation stages of CIP and SSIP into ions and the conversion of CIP into SSIP are determined by the entropic component ($-T\Delta S°$), except for those cases for which $\Delta G° < 0$ (methanol, ethanol). For these cases, the magnitude and sign of $\Delta_{conv}G°$ are determined by the enthalpic component.

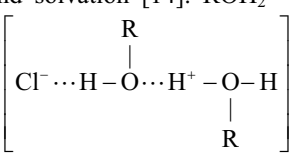
Discussion

The conversion process in methanol and partially in ethanol proceeds spontaneously. The differences in the signs of $\Delta_{conv}G°$ in methanol and ethanol and other *n*-alcohols are due to the opposite sign contribution from the short-acting component of the io*n*-molecule interaction to the non-Coulomb inter-ion potential d_{ij} [26]. In the case of methanol and ethanol $\Delta_{im}G* < 0$, and for other *n*-alcohols $\Delta_{im}G* > 0$. The contribution of $\Delta_{im}G* < 0$ to $\Delta_{ij}G*$ seems to prevent the formation of ion pairs, while at $\Delta_{im}G* > 0$ it promotes their formation.

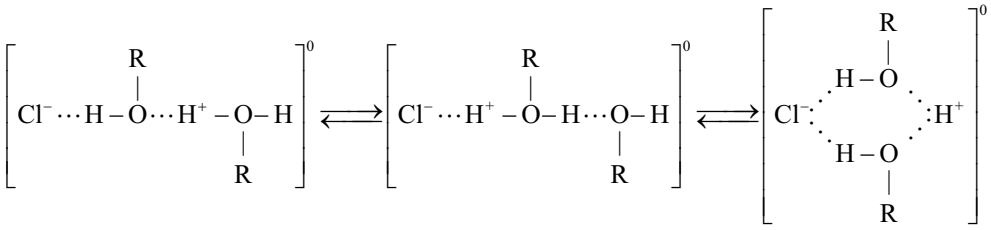
The exothermicity of the dissociation of CIP and SSIP into ions ($\Delta_{dis}H° < 0$) is due to the excess of the exothermic contribution from the solvation of ions formed in solution compared to the energy required for the separation of charges in the ion pairs. In this case, despite the increase in the number of particles due to the formation of two ions from one IP, the entropy of the system decreases due to the decrease in mobility and polarization of the solvent molecules during the formation of the solvation shells of ions.

The negative sign of the change $\Delta_{conv}S°$ indicates, apparently, the ordering of the structure during the conversion of CIP to SSIP, which is due to the strong coordinating effect of ROH_2^+ cations and $(ROH)_2H^+$ cations. The latter is explained by additional solvation with energy release ($\Delta_{conv}H° < 0$). However, the sign of $\Delta_{conv}G°$, except for methanol and ethanol, is determined by the entropic component, which indicates a structural rearrangement in the conversion process of CIP to SSIP under the influence of the solvent. Since in the process of structural rearrangement in all alcohols the proton as a coordinating center can form no more than two bonds, $\Delta_{conv}H°$ will vary depending on the alcohol and the halide ion Hal^-. The same electron configuration and slight differences in anion size have little effect on $\Delta_{conv}H°$. As the radius of the anion increases, the exothermicity of $\Delta_{conv}H°$ decreases slightly.

The increase in exothermicity $\Delta_{conv}H°$ and $\Delta_{conv}S°$ in the *n*-alcohols series will be more significant: $\Delta_{conv}H° \approx 2$ times, and $\Delta_{conv}S° \approx 3.5$ times. The latter is associated with an increase in the electron-donating ability of alcohol molecules with the growth of the alkyl group. The enthalpic component ($\Delta_{conv}H°$) in all alcohols promotes, and the entropic component ($-T\Delta_{conv}S°$) prevents conversion. The change in the entropic component indicates that the ordering in the system increases as the alkyl group of the alcohol increases and as the temperature increases. This effect of solvent and temperature can be attributed to the stability of both types of IPs. Their dissociation depends on those factors that affect ion-molecular and inter-ion interactions. The drop in DP contributes to the inter-ion interaction lead to the stability of the IP. The increase in the size of the alkyl radical sterically prevents solvation, thus, the above factors as if contribute to the formation of IP. It seems that the energy of attraction between oppositely charged ROH_2^+ ions, $(ROH)_2H^+$ and Cl^- is largely influenced by their specificity of structure and solvation [14]. ROH_2^+ cations and $(ROH)_2H^+$ are solvated negatively, indicating that the solvent molecules easily exchange the primary solvate shell [14]. The dynamic instability of these cations is due to the internal features of their structure, the presence in their composition of a reactive particle – the proton. The presence of "free" solvent molecules in hydroxyl-containing solvents [14, 27] causes negative solvation, which is one of the reasons for the anomalous proton mobility in such solvents. It can be assumed that not only the "free solvent" molecules, but also the anions influence the stability of the above cations. Under certain conditions, the latter can exchange with the molecules of the primary solvate shell of the proton, i.e., participate in the re-solvation of the negatively solvated Zundel cation as the most stable proton particle in the solution [27]. When one solvent (alcohol) molecule is replaced in the primary solvation shell of a proton by a Cl^- anion, a CIP is formed: $ROH_2^+ \cdots Cl^-$. The above factors will contribute to the stability of such a particle. SSIP formation can be viewed as an addition of Cl^- to the Zundel cation:



We assume that with an appropriate value of DP, dynamic mobility of the solvent molecules, and under the influence of external conditions (thermal motion of the molecules, external environment of the solvate), the given structure will undergo a transformation that results in the formation of a more stable structure:



For some time it will behave as a kinetically stable formation, the stability of which depends on the factors mentioned above. In addition to the conversion of CIPs to SSIPs, ion pairs can undergo dissociation into free ions. The concentration of the latter is also determined by many factors and is quantitatively described, like the concentration of IP, by the usual ionogen total ionization process constant [1]. Conducting particles are formed as a result of IP dissociation.

The values of K_{conv} CIP into SSIP calculated by equation (8) and presented in Table 3 were used to estimate the ratio of CIP and SSIP concentration in alcoholic solutions of HCl at 278.15 – 328.15 K (Table 5). From the analysis of the data obtained in Table 3 and Table 5, the following regularities were established:

1. The concentration of CIP (SSIP) in alcohol solutions depends on the temperature and the length of the alkyl radical of the alcohol.

2. In methanol, SSIPs are predominant among IPs, in ethanol the concentration of SSIPs and SSIPs is approximately the same, and in other alcohols, SSIPs predominate (Table 4). The concentration of CIPs increases from methanol to n-octanol from 30 to 95 %, respectively, as the alkyl radical of the alcohol increases.

3. The ratio of enthalpic ($\Delta_{conv}H°$) and entropic ($-T_{conv}\Delta S°$) factors in methanol and ethanol ensures the spontaneous conversion of the CIP to SSIP, while in other alcohols there is deconversion. The latter is largely due to a decrease in the dielectric permittivity in the series of alcohols (from 32.6 to 9.7), which increases the attraction between oppositely charged ions and enhances their association.

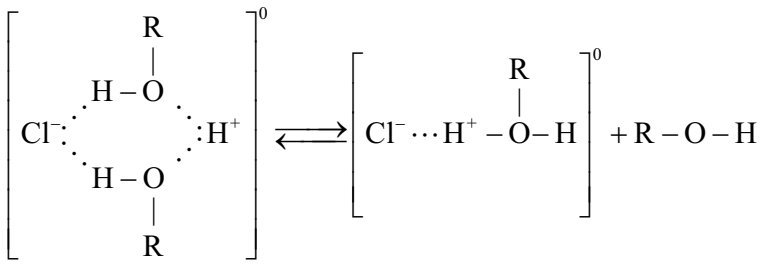
The formation of IPs and the increase in their stability is also influenced by the solvatability of the ions. ROH_2^+ and $(ROH)_2H^+$ cations are negatively solvated, and their negative solvation increases as the alkyl group of the alcohol increases [14]. The latter indicates a weaker proton retention of the solvent molecule. The strengthening of the Coulomb interaction between the counterions in the SSIP under the influence of the solvent will certainly lead to the reorganization of the solvent near the IP, i.e., the product of the addition of Cl^- to the Zundel cation. The resulting SSIP can dissociate into Cl^--ions and $(ROH)_2H^+$ (or ROH_2^+).

Table 3 - Conversion constants (K_{conv}) CIP HCl to RIP

T, K	K_{conv} ,·mol/dm^3							
	methanol	ethanol	*n*-propanol	*n*-butanol	*n*-pentanol	*n*-hexanol	*n*-heptanol	*n*-octanol
278.15	2.13	0.93	0.45	0.24	0.147	0.090	0.058	0.034
288.15	2.20	0.98	0.50	0.27	0.173	0.105	0.069	0.039
298.15	2.28	1.05	0.54	0.30	0.184	0.123	0.082	0.045
308.15	2.38	1.08	0.57	0.32	0.210	0.131	0.096	0.052
318.15	2.42	1.21	0.64	0.36	0.238	0.169	0.108	0.063
328.15	2.59	1.29	0.69	0.43	0.277	0.179	0.133	0.077

This process will be facilitated by high DP and solvatability of the ions.

At low values of the dielectric constant of the solvent, the SSIP can turn into a CIP:



Thus, as a result of deconversion (conversion of SSIPs to CIPs), CIPs predominate in higher *n*-alcohols.

Table 4 - Mole fraction of CIP (*f*) HCl in *n*-alcohols; $f = 1/(1+K_{conv})$ [22]

T, K	*f*(CIP)							
	methanol	ethanol	*n*-propanol	*n*-butanol	*n*-pentanol	*n*-hexanol	*n*-heptanol	*n*-octanol
278.15	0.3195	0.5181	0.6897	0.8065	0.8718	0.9174	0.9452	0.9671
288.15	0.3125	0.5051	0.6667	0.7874	0.8525	0.9050	0.9355	0.9625
298.15	0.3049	0.4878	0.6494	0.7692	0.8446	0.8905	0.9242	0.9569
308.15	0.2959	0.4808	0.6369	0.7576	0.8264	0.8842	0.9124	0.9506
318.15	0.2924	0.4525	0.6098	0.7353	0.8078	0.8554	0.9025	0.9407
328.15	0.2786	0.4367	0.5917	0.6993	0.7831	0.8482	0.8826	0.9285

Список літератури

1. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Изд. 3-е, испр., М.: Химия, 1976, 488 с.
2. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. //Укр. хим. журн. – 2005. – Том 71 – № 2. – С. 84–89.
3. Булавін В.І., В'юник І.М., Берегова Н.П. //Вісн. Львівськ. ун –ту. Сер. хім. – 2002.- Вип. 42 . Ч.1. – С. 52–55.
4. Булавин В.И., Вьюнник И.Н., Береговая Н.П., Крамаренко А.В. //Вісн. Харьк. нац. ун-ту. – 2006. – №731.Хімія. Вип. 14(37). – С. 201–205.
5. Булавин В.И., Вьюнник И.Н., Береговая Н.П., Крамаренко А.В. //Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 3, с. 22–26.
6. Шварц М. Ионы и ионные пары в органической химии – М.:Мир, 1975.– 424 с.
7. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. – 718 p.
8. Bulavin V.I., I.N. Vyunnik I.N., Kramarenko A.V., Rusinov A.I. // Bulletin of the National Technical University "KhPI" Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology.2021. № 2. P. 86-93. doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.12
9. Bulavin V.I., I.N. Vyunnik I.N., Kramarenko A.V., Rusinov A.I. // Bulletin of the National Technical University "KhPI" Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology. 2021. №1. P. 24–31 doi: 10.20998/2079-0821.2021.01.04
10. Bulavin, V.I., V'yunnik, I.N., Kramarenko, A.V. et al. Kinetic Solvation of Singly Charged Ions in Infinitely Dilute Solutions in Ethylene Glycol: Effect of Temperature. J Solution Chem (2022). https://doi.org/10.1007/s10953-022-01201-y
11. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. //Укр. хим. журн. – 2006. – Том 72.– № 7. – С.14–18.
12. Fuoss R.M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1958 –V. 8, № 19 – P. 5059–5061.
13. Юхновский И.Р., Курыляк И.И. Электролиты. К.: Наукова думка, 1988. – 168 с.
14. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. // Укр. хим. журн., – 2012. – Том 78.– № 8. – С.82–91.
15. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Майоров В.Д., Либрович Н.Б. //Успехи химии, – 1995. – Том 64(10). – С. 963–974
16. Agmon N. // Chem. Phys. Lett., – 1995. – V. 244, № 5-6 – P. 456 – 462
17. Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M., Spohr E., Ulstrup J. Kinetics of proton transport in water// J. Phys. Chem. B.– 2003. – V. 107. – № 15. – P. 3351–3366.
18. Walewski L., Forbert H., Marx D. // J. Phys. Chem. Lett., – 2011. – V. 2. – P. 3069–3074
19. Fulton J.L., Balasubramanian M. //J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132 – P. 12597–12604.
20. Ebeling W., Grigo M. //Ann. Phys. – 1980. – B. 37, H. 1 – S. 21–30.
21. Krienke H., Barthel J., Holovko M. //J. Mol. Liq., – 2000. – V. 87. – P. 191–216.
22. Шварц М. Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона – М.: Мир, 1971. – 642 с.
23. Булавин В.И. Физико-химические свойства предельных одноатомных спиртов нормального строения// Вестн. Харьк. гос. политехн. ун-та. Сб.научн.трудов. Вып.26. с.37-44. – Харьков ХГПУ, 1999
24. Хасаншин Т.С.: Теплофизические свойства предельных одноатомных спиртов при атмосферном давлении. –Минск.: Наука і тэхніка, 1992.-256с.
25. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика – М. , Наука, 1966. – 501 с.
26. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. Межионные взаимодействия в спиртовых растворах электролитов// Ж. физ. химии, 2008 . – Т.82, № 9. – С. 1681 – 1684.
27. Hills G.J., Ovenden P.J., Whitehouse D.R.//Disc. Faraday Soc., – 1965. – V. 39. – P. 207–215.

References (transliterated)

1. Izmajlov N.A. Jelektrohimija rastvorov. Izd. 3-e, ispr., M.: Himija, 1976, 488 s.
2. Bulavin V.I., V'junnik I.N. //Ukr. him. zhurn. – 2005. – Tom 71 – № 2. – S. 84–89.
3. Bulavin V.I., V'junik I.M., Beregova N.P. //Visn. L'vivs'k. un –tu. Ser. him. – 2002.- Vip. 42 . Ch.1. – S. 52–55.
4. Bulavin V.I., V'junnik I.N., Beregovaja N.P., Kramarenko A.V. //Visn. Har'k. nac. un-tu. – 2006. – №731.Himija. Vip. 14(37). – S. 201–205.
5. Bulavin V.I., V'junnik I.N., Beregovaja N.P., Kramarenko A.V. //Vopr. himii i him. tehnologii. – 2007. – № 3, s. 22–26.

6. Shvarc M. Iony i ionnye pary v organicheskoj himii – M.:Mir, 1975.– 424 c.
7. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. – 718 p.
8. Bulavin V.I., V'junnik I.N. //Ukr. him. zhurn. – 2006. – Tom 72.– № 7. – S.14–18.
9. Bulavin V.I., I.N. Vyunnik I.N., Kramarenko A.V., Rusinov A.I. // Bulletin of the National Technical University "KhPI" Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology.2021. № 2. P. 86-93. doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.12
10. Bulavin V.I., I.N. Vyunnik I.N., Kramarenko A.V., Rusinov A.I. // Bulletin of the National Technical University "KhPI" Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology. 2021. №1. P. 24–31 doi: 10.20998/2079-0821.2021.01.04
11. Bulavin, V.I., V'yunnik, I.N., Kramarenko, A.V. et al. Kinetic Solvation of Singly Charged Ions in Infinitely Dilute Solutions in Ethylene Glycol: Effect of Temperature. J Solution Chem (2022). https://doi.org/10.1007/s10953-022-01201-y
12. Fuoss R.M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1958 –V. 8, № 19 – P. 5059–5061.
13. Juhnovskij I.R., Kuryljak I.I. Jelektrolity. K.: Naukova dumka, 1988. – 168 s.
14. Bulavin V.I., V'junnik I.N. // Ukr. him. zhurn., – 2012. – Tom 78.– № 8. – S.82–91.
15. Juhnevich G.V., Tarakanova E.G., Majorov V.D., Librovich N.B. //Uspehi himii, – 1995. – Tom 64(10). – S. 963–974
16. Agmon N. // Chem. Phys. Lett., – 1995. – V. 244, № 5-6 – R. 456 – 462
17. Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M., Spohr E., Ulstrup J. Kinetics of proton transport in water// J. Phys. Chem. B.– 2003. – V. 107. – № 15. – R. 3351–3366.
18. Walewski L., Forbert H., Marx D. // J. Phys. Chem. Lett., – 2011. – V. 2. – P. 3069–3074
19. Fulton J.L., Balasubramanian M. //J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132 – P. 12597–12604.
20. Ebeling W., Grigo M. //Ann. Phys. – 1980. – B. 37, H. 1 – S. 21–30.
21. Krienke H., Barthel J., Holovko M. //J. Mol. Liq., – 2000. – V. 87. – P. 191–216.
22. Shvarc M. Anionnaja polimerizacija. Karbaniony, zhivushhie polimery i processy s perenosom jelektrona – M.: Mir, 1971. – 642 s.
23. Bulavin V.I. Fiziko-himicheskie svojstva predel'nyh odnoatomnyh spirtov normal'nogo stroenija// Vestn. Har'k. gos. politehn. u*n*-ta. Sb.nauchn.trudov. Vyp.26. s.37-44. – Har'kov HGPU, 1999
24. Hasanshin T.S.: Teplofizicheskie svojstva predel'nyh odnoatomnyh spirtov pri atmosfernom davlenii. – Minsk.: Nauka i tjehnika, 1992.-256s.
25. Prigozhin I., Defej R. Himicheskaja termodinamika – M. , Nauka, 1966. – 501 s.
26. Bulavin V.I., V'junnik I.N. Mezhionnye vzaimodejstvija v spirtovyh rastvorah jelektrolitov// Zh. fiz. himii, 2008 . – T.82, № 9. – S. 1681 – 1684.
27. Hills G.J., Ovenden P.J., Whitehouse D.R.//Disc. Faraday Soc., – 1965. – V. 39. – P. 207–215.

Відомості про авторів/Сведения об авторах/ About the Authors

Булавін Віктор Іванович (Булавин Виктор Иванович, Bulavin Viktor Ivanovych) – кандидат хімічних наук, професор НТУ "ХПІ", професор 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'юник Іван Миколайович (Вьюнник Иван Николаевич, V'unik 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: andrii.kramarenko@khpi.edu.ua

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@gmail

УДК: 535.372: 657.547 doi: 1020998/20790821.2022.02.02

В. Б. ДІСТАНОВ, Л. С. МИРОНЕНКО, В. В. КАДОЧКІНА, А. О. ПОРОДНОВ, Н. Ю. КІБЕНКО

БІФЛУОРОФОРИ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ НАФТАЛЕВОЇ КИСЛОТИ В ЯКОСТІ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН

На сьогоднішній день відома велика кількість органічних сполук, здатних люмінесціювати під дією різних видів випромінювання. Дані речовини називають люмінофорами. Особливості хімічної структури цих сполук зумовлюють їх люмінесцентні властивості і поведінку молекул конкретного люмінофора в тому чи іншому оточенні. Володіючи рядом спектральних властивостей, люмінофори широко застосовуються в багатьох сферах діяльності людини. Важливе значення відіграє використання їх в біології та медицині. Число нових методик біологічних досліджень, розроблених на основі люмінесцентних барвників, росте дуже швидко. Це пояснює потребу в синтезі нових люмінесцентних барвників. Яскраві і водорозчинні флуоресцентні барвники , наприклад, важливі для чутливого виявлення ДНК флуоресціюючими зондами.. В даний час пошук нових потенційних противірусних агентів випливає з двох основних стратегій. Одна тенденція стосується синтезу нових похідних вже існуючих противірусних препаратів; хімічний синтез таких сполук орієнтований на створення нового, більш ефективного препарату. Іншою тенденцією роботи над новими противірусними препаратами є пошук природних сполук, головним чином рослинного походження, з метою отримання потенційних хіміотерапевтичних засобів. Цікавим об'єктом синтезу є формазани – клас органічних речовин з різноманітною біологічною активністю. 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, антигельмінтних та інших властивостей. Багато формазанів використовується в медицині в якості індикаторів ракових клітин, засобів проти туберкульозу, грипу, грибкових захворювань. Важливою перевагою в синтезі формазанів є достатньо легкі й дешеві способи їх отримання, доступні вихідні речовини й швидкість процесів синтезу. Окрім цього цікавим напрямком пошуку ефективних речовин є синтез формазанів з люмінесцентними властивостями, які значно розширюють області їх застосування. В нашому випадку такими органічними люмінофорами являються формазанонафталіміди і близькі до них за своєю структурою формазаноаценафтенхінони.

Ключові слова: органічні люмінофори, нафталіміди, аценафтенхінон, 4-гідразінонафталимиди, 4-гідразоноаценафтенхінон, гідразононафталимиді, формазанонафталіміди

В.Б.ДИСТАНОВ, Л.С.МИРОНЕНКО, В.В.КАДОЧКИНА, А.А.ПОРОДНОВ, Н.Ю.КИБЕНКО

БИФЛУОРОФОРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ БИОЛОГИЧНО АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

На сегодняшний день известно большое количество органических соединений, способных люминесцировать под действием различных видов излучения. Данные вещества называют люминофорами. Особенности химической структуры этих соединений обуславливают их люминесцентные свойства и поведение молекул конкретного люминофора в том или ином окружении. Обладая рядом спектральных свойств, люминофоры широко применяются во многих областях деятельности человека. Большое значение играет использование их в биологии и медицине. Число новых методик биологических исследований, разработанных на основе люминесцентных красителей, растет очень быстро. Это объясняет потребность в синтезе новых люминесцентных красителей. Яркие и водорастворимые флуоресцентные красители, например, важны для чувствительного обнаружения ДНК при помощи флуоресциирующих зондов. В настоящее время поиск новых потенциальных противовирусных агентов вытекает из двух основных стратегий. Одна тенденция относится к синтезу новых производных уже существующих противовирусных препаратов; химический синтез таких соединений ориентирован на создание нового более эффективного препарата. Другой тенденцией работы над новыми противовирусными препаратами является поиск природных соединений, главным образом растительного происхождения с целью получения потенциальных химиотерапевтических средств. Интересным объектом синтеза является формазаны – класс органических веществ с разнообразной биологической активностью. Биологическое и промышленное применение формазанов начинается от использования их в качестве аналитических реагентов и красителей, и заканчивается, прежде всего, интересным для нас, применением в фармакологии. Они нашли широкое практическое использование в качестве красителей, индикаторов окислительно-восстановительных реакций и другие. В медицине формазаны используются за счет их антиоксидантных, противовирусных, противомикробных, обезболивающих, антигельминтных и других свойств. Многие формазаны используются в медицине в качестве индикаторов раковых клеток, средств против туберкулеза, гриппа, грибковых заболеваний. Важным преимуществом в синтезе формазанов являются достаточно легкие и дешевые способы их получения, доступные исходные вещества и скорость процессов синтеза. Окрім цього цікавим напрямком пошуку ефективних речовин є синтез формазанів з люмінесцентними властивостями, які значно розширюють області їх застосування. В нашому випадку такими органічними люмінофорами являються формазанонафталіміди і близькі до них за своєю структурою формазаноаценафтенхінони. Кроме этого интересным направлением поиска эффективных веществ является синтез формазанов с люминесцентными свойствами, значительно расширяющими области их применения. В нашем случае такими органическими люминофорами являются формазанонафталимиды и близкие к ним по своей структуре формазаноаценафтенхиноны.

Ключевые слова: органические люминофоры, нафталимиды, аценафтенхинон, 4-гидразинонафталимиды, 4-гидразинонафтенхинон, гидразинонафталимиды, формазанонафталимиды.

V.B.DISTANOV, L.S.MYRONENKO, V.V.KADOCHKINA, A.A.PORODNOVN., N.Y.KIBENKO

BIFLUOROPHORES BASED ON NAPHTHALIC ACID DERIVATIVES AS BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

A large number of organic compounds, capable to luminesce under influence of various types of radiation, are known nowadays. These subst-?nces are called luminophores. Features of the chemical structure of these compounds determine their luminescent properties and behavior of a specific luminophore molecules in one or another environment. Possessing a number of spectral properties, luminophores are widely used in many spheres of human a ctivity. Their usage in biology and medicine plays an important role. Number of new methods of biological research, developed on the basis of luminescent dyes, is growing very quickly. This explains the need for synthesis of new luminescent dyes. Bright and water-soluble fluorescent dyes, for example, are important for sensitive detection of DNA via fluorescent probes. Currently, search for new potential antiviral agents is divided in two main strategies. One trend concerns synthesis of new derivatives of already existing antiviral drugs; chemical synthesis of such compounds is aimed at creating a new, more effective drug. Another trend in work on new antiviral drugs is the search for natural compounds, mainly

of plant origin, in order to obtain potential chemotherapeutic agents. An interesting object of synthesis is formazans -- a class of organic substances with various biological activities.Biological and industrial application of formazans begins with their use as analytical reagents and dyes, and ends, primarily interesting for us, with their usage in pharmacology. They found wide practical usage as dyes, indicators of redox reactions, etc. In medicine, formazans are used due to their antioxidant, antiviral, antimicrobial, analgesic, anthelmintic and other properties. Many formazans are used in medicine as indicators of cancer cells, drugs against tuberculosis, influenza, and fungal diseases. Important advantage in of formazans synthesis is fairly easy and cheap methods of their production, available starting materials and speed of synthesis processes. In addition, an interesting direction in search for effective substances is the synthesis of formazans with luminescent properties, which significantly expand areas of their application. In our case, such organic luminophores are formazanonaphthalimides and formazanoacenaphthenquinones, which are close to them in structure.

Key words: organic luminophores. naphthalimides, acenaphthenquinone, 4-hydrazinonaphthalimides, 4-hydrazi-nocenaphthenquinone, hydrazo-nonaphthalimides, formazanonaphthalimides.

© В. Б. Дістанов, Л. С. Мироненко, В. В. Кадочкіна, А. О. Породнов, Н. Ю. Кібенко, 2022

Вступ. Володіючи рядом спектральних властивостей, люмінофори широко застосовуються в багатьох сферах діяльності людини. Важливе значення відіграє використання їх в біології та медицині. Число нових методик біологічних досліджень, розроблених на основі люмінесцентних барвників, росте дуже швидко. Це пояснює потребу в синтезі нових люмінесцентних барвників. Яскраві і водорозчинні флуоресцентні барвники, наприклад, важливі для чутливого виявлення ДНК флуоресціюючими зондами. Група таких зондів, які випромінюють в різних областях спектру, може бути незалежно виявлена, що забезпечує потужний інструмент для співвіднесення багатьох генетичних або антигенетичних параметрів в індивідуальних клітинах і тканинах.

Люмінофори допомагають розширити межі видимості біологічних об'єктів у світловому мікроскопі, що дозволяє виявляти речовини, які містяться в організмі в дуже низькій концентрації. Крім збільшення чутливості виявлення речовин люмінесцентними методами, люмінофори успішно використовуються для вивчення структури різних біологічних молекул і їх конгломератів, що містяться в компартментах клітин.

Нам потрібні ліки з різноманітними спектрами дії, потрібні речовини для росту рослин і засоби боротьби з шкідниками сільського господарства, нові матеріали з “магічними” властивостями, пластмаси й гума, волокна й фарбники... Людство чекає від хімії нових джерел і акумуляторів енергії, чистих і безпечних технологій. З кожним днем усе більше речовин стають життєво необхідними. На сьогодні хіміки синтезували більш ніж 88 мільйонів сполук, приблизно 15000 нових речовин реєструється щодня.

Зростаюча небезпека вірусних інфекцій породжує необхідність пошуку нових противірусних препаратів, які не є токсичними для людини. Створення безпечних та ефективних противірусних препаратів складне завдання, оскільки віруси використовують клітини хазяїна для реплікації. Більш того, основна складність розробки вакцин та противірусних препаратів пов'язана з варіацією вірусу.

Постановка проблеми. Формазани – клас органічних речовин з різноманітною біологічною активністю.

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 інші. У медицині формазани використовуються за рахунок їх антиоксидантних, противірусних, протимікробних, обезболюючих, анти-гельмінтних та інших властивостей [1-6].

Окрім цього цікавим напрямком пошуку ефективних речовин є синтез формазанів з люмінесцентними властивостями, які значно розширюють області їх застосування. В нашому випадку такими органічними люмінофорами являються формазанонафталіміди і близькі до них за своєю структурою сполуки.

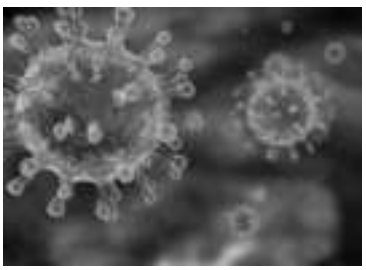
Мета і задачі досліджень. Метою даної роботи є синтез біфлуорофорів на основі гідразонів і формазанів з фрагментами похідних нафталевої кислоти і аценафтенхінону, дослідження їх фізико-хімічних, спектрально-люмінесцентних характеристик, а також вивчення біологічної активності синтезованих сполук.

Для досягнення заданої мети поставлено наступні задачі:

- синтезувати похідні гідразонів і формазанів;
- дослідити вплив замісників на течію реакції;
- визначити противірусну активність синтезованих формазанів.

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.

Особливо ця проблема стає більш актуальною в сучасний час. Поява і розповсюдження коронавірусу SARS-CoV-2 та його модифікацій вже нанесла світу непоправні наслідки, які будуть ще збільшуватися.



Майже всі класи 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. ParatyphiA) організми у порівнянні зі стандартними антибактеріальними агентами, як пеніцилін та стрептоміцин при однакових умовах порівняння.

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 здатністю призвичаюватися до антибіотиків тощо.

Також 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.

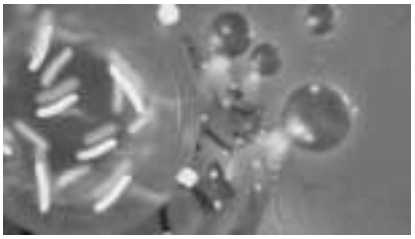
На даний момент пошук нових потенційних противірусних агентів випливає з двох основних стратегій. Одна з котрих стосується синтезу нових похідних вже існуючих противірусних препаратів; хімічний синтез таких сполук орієнтований на створення нового, більш ефективного препарату.

Як показали наші попередні дослідження, а також дослідження закордонних вчених, деякі формазани являються перспективними для боротьби з наступними культурами: P. aerugenosa, E. coli, S. aureus, B. subtilis, C. albicans.

Як виглядають ці бактерії?

Нижче наведені фотографії бактерій, проти яких ми намагаємось розробити противірусні препарати.

Кишкова паличка E. coli



Стафілокок S. aureus

Синьогнійна паличка P. Aeruginosa

Непатогенна бактерія B. subtilis

Диплоїдний грибок C. albicans, яку виростили на агарі

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 методики отримання як гідразонів, так і формазанів.

Також слід зауважити, що будь-які сполуки, котрі мають люмінесцентні характеристики, розширюють спектр властивостей нових похідних.

Одним з таких фрагментів може бути залишок нафталевої кислоти чи аценафтенхінону [7].

Для вирішення поставленої задачі бромуванням аценафтену та подальшим його окисненням була отримана суміш 4-бромнафталевого ангідриду і бромаценафтенхінону, який був виділений з реакційної суміші обробкою бікарбонатом натрію. В результаті цього було виділено 18 % бромценафтенхінону від загальної кількості отриманого продукту.

Враховуючи, що взаємодія 4-бромнафталевого ангідриду з первинними амінами може протікати по двом реакційним центрам, ми перевили його в відповідний нафталімід реакцією з β-оксіетиламіном в оцтовій кислоті за наступною схемою (рис. 1):

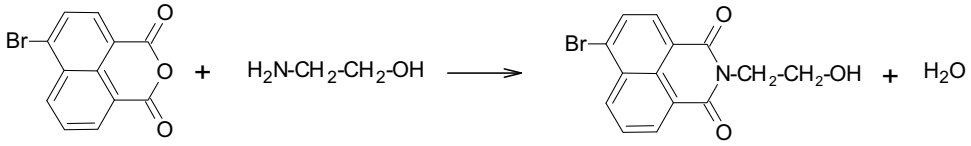


Рисунок 1 – Схема отримання β-оксіетиліміду 4-бромнафталевої кислоти

Далі взаємодією 4-бромаценафтенхінону і β-оксіетиліміду 4-бромнафталевої кислоти з гідразингідратом кип'ятінням в диметилформаміді на протязі 5 годин отримали відповідні похідні гідразинів (рис. 2, 3).

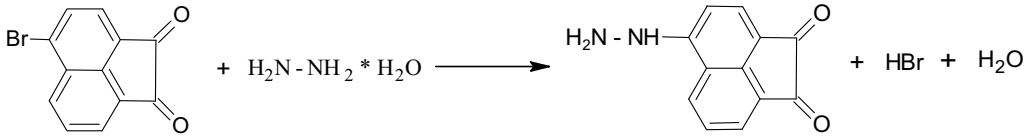


Рисунок 2 – Схема отримання гідразиноаценафтенхінону

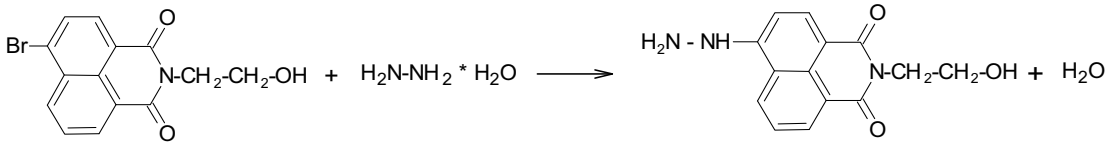


Рисунок 3 – Схема отримання β-оксіетиліміду 4-гідразинонафталевої кислоти

Для досягнення поставленої мети отримані продукти взаємодією з *n*-диметилбезальдегідом в ізопропіловому спирті отримані відповідні гідразони по наступним реакціям (рис 4, 5).

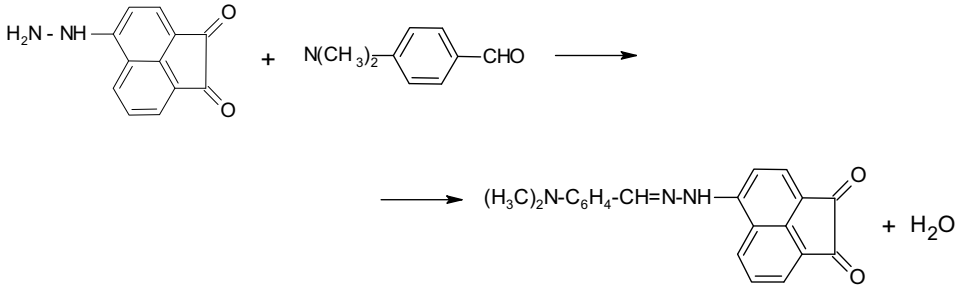


Рисунок 4 – Схема отримання 4-гідразоноаценафтенхінону

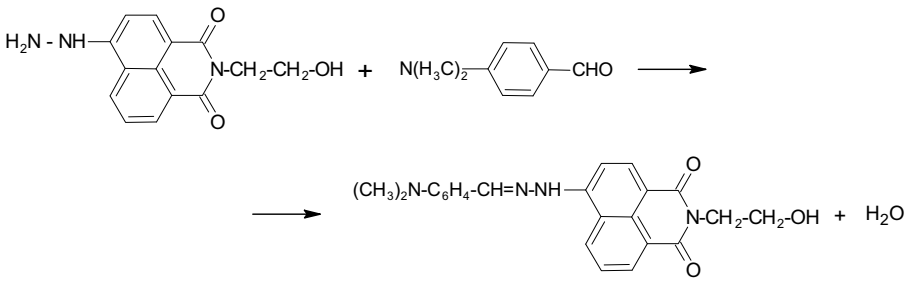


Рисунок 5 – Схема отримання β-оксіетиліміду 4-гідразононафталевої кислоти

Отриманий 4-гідразоноаценафтенхінон при реакції з 5-сульфонафтил-1-діазонійхлоридом був перетворений у відповідний формазан за наступною схемою (рис. 6)

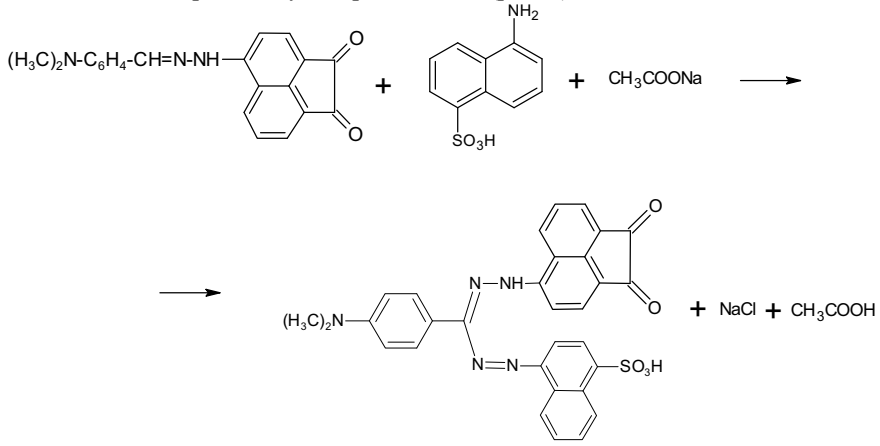


Рисунок 6 – Схема отримання 4-формазаноаценафтенхінону

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 (рисунок 7).

Будова отриманих сполук підтверджується даними елементного аналізу на Нітроген за методом Дюма-Прегдтля та електронними спектрами поглинання, які виміряні на спектрофотометрі «SpecordM-40».

Як видно з рисунку 7, ступінь чистоти 95-98 %, що опосередковано підтверджує, що ми отримали бажану сполуку. Такі ж хроматограми отримані і для інших синтезованих гідразонів.

На жаль, формазани в своїй структурі мають сульфогрупу, яка не дає можливості таким похідним переміщуватися по колонці. Тому хроматограми синтезованого формазану не знімались.

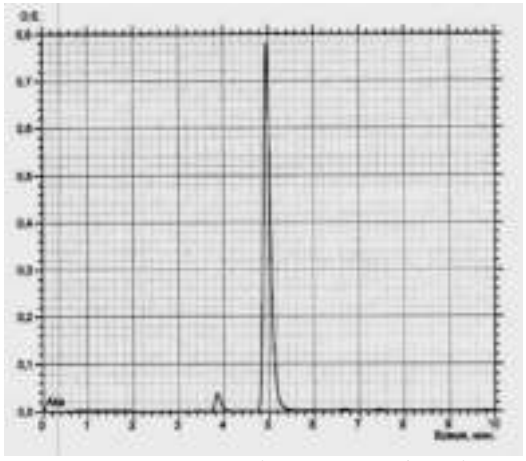


Рисунок 7 – Хроматограма 4-гідразоноаценафтенхінону

Будова отриманих сполук підтверджується даними елементного аналізу на Нітроген за методом Дюма-Прегдтля (таблиця 1).

Для підтвердження структури отриманих сполук зазвичай використовуються спектри поглинання в етанолі, які прийняті за еталон.

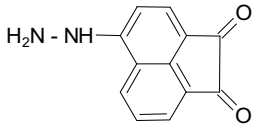
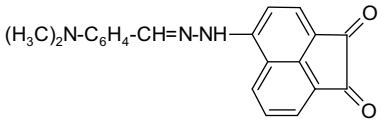
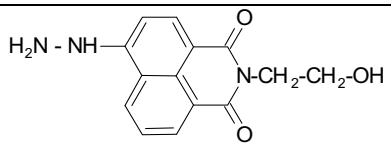
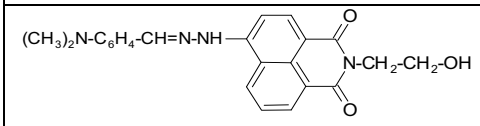
В той же час обставини, які склались в Україні не дозволили нам довести синтез похідних формазанів та дослідження, як спектральних характеристик, так і біологічної активності синтезованих сполук в повній мірі.

Тому на даному етапі на спектрофотометрі SpecordM-40 були виміряні спектри поглинання в толуолі тільки гідразино- та гідразонопохідних (таблиця 2).

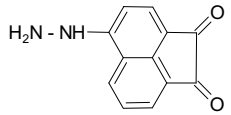
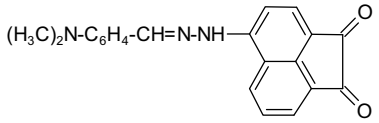
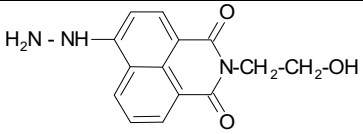
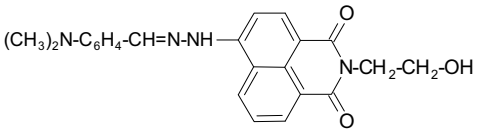
Враховуючі результати наших досліджень та закордонну інформацію ми визначили можливу біологічну активність синтезованих сполук.

У своєму дослідженні, ми використовували програму, яка дозволяє прогнозувати велику кількість ймовірних видів біоактивності речовини на основі її структурної формули. Програма використовує єдиний опис хімічної структури та універсальний математичний алгоритм встановлення залежностей «структура – активність», і має назву PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances). Середня точність прогнозу програми PASS C&T відповідає 84 %. На основі структурної формули хімічної речовини, програма прогнозує 6825 видів біологічної активності, включаючи основні та побічні фармакологічні ефекти, механізми дії, ембріотоксичність, канцеро-, терато- та мутагенність [8].

Таблиця 1 – Виходи, температура плавлення і дані елементного аналізу синтезованих сполук

Сполука	Вихід, %	$T_{пл}$, °C	Елементний аналіз		
			Знайдено N, %	Брутто-формула	Вираховано N, %
	42	254-255	13.15 13.17	$C_{12}H_8N_2O_2$	13.21
	72.72	237-238	12.27 12.14	$C_{21}H_{17}N_3O_2$	12.24
	81.34	240-241	15.43 15.39	$C_{14}H_{13}N_3O_3$	15.50
	82	218-219	13.78 13.83	$C_{23}H_{22}N_4O_3$	13.93

Таблиця 2 - Спектрально-люмінесцентні характеристики синтезованих сполук в толуолі

Сполука	Поглинання		Люмінесценція	
	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{макс}$, нм	η
	405	1.39	480	0,55
	409	1.12	480	0.5
	408	1.18	480	0.5
	403	2.17	510	0.5

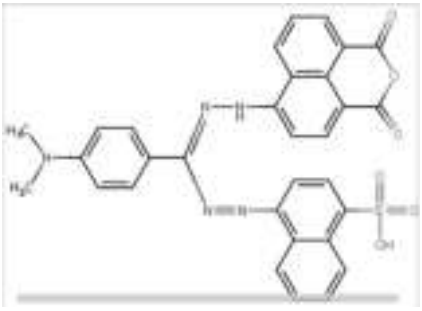
Середня точність прогнозу за допомогою програми PASS C&T (поточний контроль з черговим виключенням по одній сполуці з ряду, який досліджується) складає 84 %.

Оцінка біоактивності в PASS C&T здійснюється шляхом оцінки так/ні. Результати прогнозу, які наведені нижче, окрім назви активності вміщують оцінку можливої присутності (P_a) будь-якої активності та оцінку приналежності сполуки до підкласу неактивних сполук (P_i).

Метою дослідження є пошук речовин для лікарських засобів, які представляють собою елементи новизни та мають необхідні показники біологічної активності з $P_a > 0.3$.

В таблицях 3 – 7 наведені дані розрахунку ймовірної біологічної активності деяких з синтезованих формазанонафталімідів.

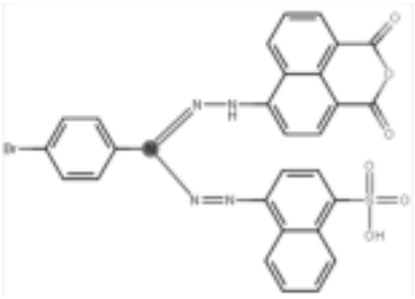
Таблиця 3 – Розрахована біологічна активність 1-(5-сульфонафтил)-3-(*n*-диметиламінофеніл)-5-(4-нафталоїл)-формазану



P_a	P_i	Активність
0.863	0.003	Інгібітор гамма-гуанідінобутиральдегід дегідрогенази
0.843	0.002	Інгібітор амінобутиральдегід дегідрогенази
0.818	0.005	Інгібітор гліцерил-естер монооксигенази
0.654	0.001	Інгібітор азобензен редуктази
0.640	0.009	Інгібітор алкоголь О-ацетилтрансферази
0.571	0.007	Інгібітор манноцил-глікопротеїн ендо-бета-N-ацетилглюкозамінідази
0.600	0.047	Інгібітор фосфатази
0.554	0.003	Інгібітор 1,2-α-L-фукозідази
0.535	0.003	Протигеморагічний фактор
0.554	0.023	Інгібітор (S)-6-гідроксинікотин оксидази
0.559	0.040	Стимулятор агрегації тромбоцитів
0.499	0.009	Інгібітор гліцин-тРНК лігази

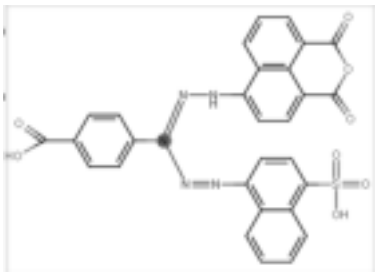
Таблиця 4 – Розрахована біологічна активність 1-(5-сульфонафтил)-3-(*n*-бромфеніл)-5-(4-нафталоїл)-формазану

P_a	P_i	Активність
0.874	0.003	Інгібітор L-глюкуронат редуктази
0.838	0.004	Інгібітор монооксигенази гліцерил-ефіру
0.771	0.004	Інгібітор (НАДФ+) алкогольдегідрогенази
0.712	0.020	Інгібітор ферулоілестерази
0.692	0.003	Протигеморагічний фактор
0.671	0.007	Інгібітор алкоголь О-ацетилтрансферази
0.638	0.001	Інгібітор азобензен редуктази
0.605	0.005	Інгібітор манноцил-глікопротеїн ендо-β-N-ацетилглюкоз-амінідази
0.631	0.033	Інгібітор фосфатази
0.614	0.021	Інгібітор IgA-специфічної серінендопептідази
0.593	0.010	Подразнення шкіри, неактивний
0.580	0.003	Інгібітор 1,2-α-L-фукозідази
0.589	0.021	Інгібітор амінобутиральдегід дегідрогенази
0.585	0.030	Стимулятор агрегації тромбоцитів
0.593	0.040	Субстрат GST A
0.527	0.007	Інгібітор гліцин-тРНК лігази
0.544	0.025	Інгібітор арилацетонітрілази
0.500	0.004	Інгібітор метилглутамат дегідрогенази
0.497	0.003	Інгібітор малеатізомерази
0.557	0.079	Інгібітор глікозилфосфатидилінозитол фосфоліпази D

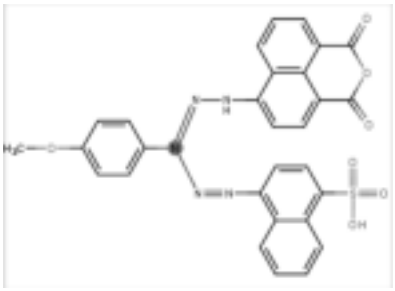


Таблиця 5 – Розрахована біологічна активність 1-(5-сульфонафтил)-3-(*n*-карбоксифеніл)-5-(4-нафталоїл)-формазану

P_a	P_i	Активність
0.919	0.003	Інгібітор арилацетонітрілази
0.883	0.003	Інгібітор L-глюкоронат редуктази
0.880	0.003	Інгібітор монооксигенази гліцерил-ефіру
0.867	0.003	Інгібітор алкогольдегідрогенази (НАДФ+)
0.842	0.003	Інгібітор гамма-гуанідінобутиральдегід дегідрогенази
0.832	0.003	Інгібітор амінобутиральдегід дегідрогенази
0.790	0.018	Інгібітор бензоат-КоА лігази
0.756	0.005	Подразнення шкіри, неактивний
0.758	0.007	Інгібітор 3-гідроксибензоат-6-монооксигенази
0.729	0.004	Інгібітор алкоголь О-ацетилтрансферази
0.667	0.003	Протигеморагічний
0.666	0.006	Інгібітор кротоноїл-[ацилпротеїнового носія] гідратази
0.671	0.016	Інгібітор *біс*-фосфогліцерат фосфатази
0.664	0.022	Інгібітор фосфатази
0.641	0.009	Інгібітор холестантріол 26-монооксигенази
0.632	0.007	Інгібітор рамнулозо-1-фосфатальдолази
0.625	0.001	Інгібітор азобензен редуктази
0.626	0.005	Інгібітор міозин АТФази
0.626	0.006	Інгібітор саліцилат 1-монооксигенази
0.628	0.011	Інгібітор гліоксилат редуктази
0.617	0.002	Інгібітор 1,2-α-L-фукозідази
0.603	0.004	Інгібітор гліцин-тРНК лігази
0.609	0.010	Інгібітор S-формілглутатіон гідролази
0.604	0.006	Інгібітор CDP-4-дегідро-6-деоксиглюкози редуктази
0.607	0.023	Стимулятор агрегації тромбоцитів
0.615	0.032	Інгібітор оксидоредуктази
0.604	0.028	Інгібітор 2-гідроксиквінолін-8-монооксигенази
0.579	0.006	Інгібітор цианоаланін нітрілази
0.575	0.003	Інгібітор метилглутамат дегідрогенази
0.586	0.014	Подразнення очей, неактивний
0.575	0.012	Інгібітор нікотиндегідрогенази
0.548	0.002	Інгібітор малеат ізомерази
0.550	0.005	Інгібітор глутатіон дегідрогенази (аскорбат)
0.567	0.027	Інгібітор супероксиддисмутази
0.539	0.006	Інгібітор Gly-X карбоксипептідази
0.585	0.069	Інгібітор глікоцилфосфатідиліносітол фосфоліпази D
0.493	0.004	Противірусний (грип А)

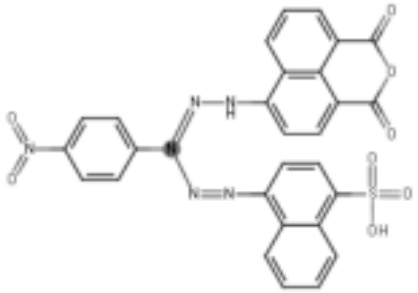


Таблиця 6 – Розрахована біологічна активність 1-(5-сульфонафтил)-3-(*n*-метоксифеніл)-5-(4-нафталоїл)-формазану



P_a	P_i	Активність
0.838	0.004	Інгібітор гліцерил-ефіра монооксигенази
0.663	0.003	Протигеморагічний
0.655	0.008	Інгібітор алкоголь О-ацетилтрансферази
0.628	0.001	Інгібітор азобензен редуктази
0.604	0.005	Інгібітор манноцил-глікопротеїн ендо-β-N-ацетилглюкоз-амінідази
0.631	0.033	Інгібітор фосфатази
0.609	0.023	Стимулятор агрегації тромбоцитів
0.662	0.076	Інгібітор аспульвінон диметилалілтрансферази
0.593	0.010	Подразнення шкіри, неактивний
0.587	0.021	Інгібітор амінобутиральдегід дегідрогенази
0.567	0.003	Інгібітор 1,2-α-L-фукозідази
0.527	0.007	Інгібітор гліцин-тРНК лігази
0.535	0.026	Інгібітор арилацетонітрилази
0.500	0.004	Інгібітор метилглутамат дегідрогенази
0.482	0.003	Інгібітор малеат ізомерази
0.494	0.016	Інгібітор L-глюкуронат редуктази
0.499	0.028	Інгібітор нікотиндегідрогенази
0.505	0.038	Інгібітор пероксидази
0.457	0.009	Інгібітор коензим-В сульфоетилтіотрансферази
0.445	0.005	Противірусний (грип А)

Таблиця 7 – Розрахована біологічна активність 1-(5-сульфонафтил)-3-(*n*-нітрофеніл)-5-(4-нафталоїл)-формазану



P_a	P_i	Активність
0.891	0.004	Інгібітор арилацетонітрілази
0.838	0.004	Інгібітор гліцерил-ефіра монооксигенази
0.765	0.014	GST A субстрат
0.742	0.004	Інгібітор алкоголь О-ацетилтрансферази
0.717	0.004	Інгібітор субтилізину
0.692	0.003	Протигеморагічний
0.705	0.030	Інгібітор бензоат-КоА лігази
0.690	0.014	Інгібітор *біс*фосфогліцерат фосфатази
0.638	0.001	Інгібітор азобензен редуктази
0.638	0.005	Інгібітор міозин АТФази
0.615	0.012	Подразнення очей, неактивний
0.605	0.005	Інгібітор маннозил-глікопротеїн ендо-β-N-ацетилглюкозамінідази
0.631	0.033	Інгібітор фосфатази
0.614	0.021	Інгібітор IgA-специфічної серін ендопептідази
0.595	0.008	Інгібітор саліцилат 1-монооксигенази
0.593	0.011	Інгібітор S-формілглутатіон гідролази
0.580	0.003	Інгібітор 1,2-α-L-фукозідази
0.574	0.005	Інгібітор гліцин-тРНК лігази
0.589	0.021	Інгібітор амінобутиральдегід дегідрогенази
0.585	0.030	Стимулятор агрегації тромбоцитів
0.576	0.025	Інгібітор супероксиддисмутази
0.532	0.015	Протипротозойні (трипаносоми)
0.518	0.021	Інгібітор монодегідроаскорбат редуктази (НАДН)
0.500	0.004	Інгібітор метилглутамат дегідрогенази
0.497	0.003	Інгібітор малеат ізомерази
0.494	0.004	Противірусний (грип А)

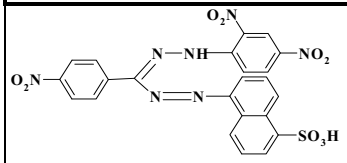
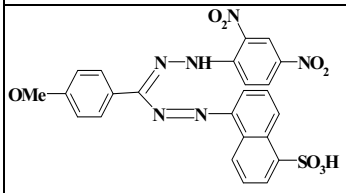
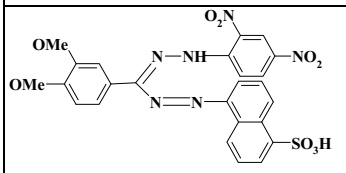
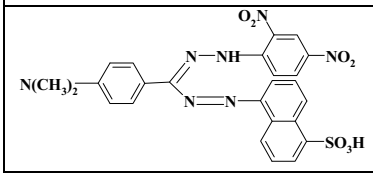
Як можна побачити з наведених таблиць 3-7 запропоновані сполуки можуть мати багато різноманітної активності. Окрім того, ці формазани також мають противірусну і антибактеріальну активність.

Синтезовані похідні формазанів розглядаються нами як потенційні біологічно активні речовини.

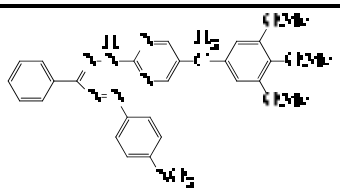
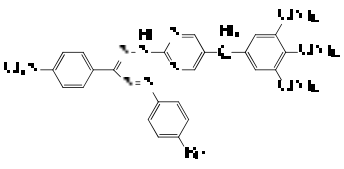
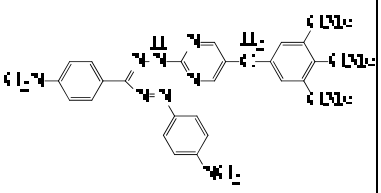
Біологічно активні речовини (БАР) — це сполуки, які внаслідок своїх фізико-хімічних властивостей мають певну специфічну активність і виконують, змінюють або впливають на каталітичну, енергетичну, пластичну, регуляторну або інші функції в організмі. За одиницю біологічної активності хімічної речовини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

В таблиці 8 наведені дані з досліджень антимікробної дії раніше синтезованих нами сполук [9].

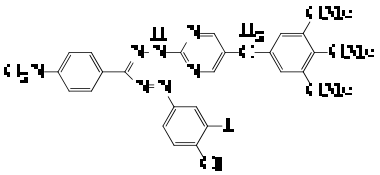
Таблиця 8 – Бактеріостатичний ефект синтезованих формазанів

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 9 – Бактеріостатичний ефект формазанів, синтезованих закордонними дослідниками [10-12]

Формазан	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

Закінчення таблиці 9

	18	20	21	15
Std - стандартна доза препарату ципрофлоксацину (100 мкг/диск)	21	22	20	21

Якщо взяти до уваги інші дослідження формазанів, які наведені в таблиці 8, то порівнюючи їх, можна виявити наступні факти:

1. Синтезовані нами формазани 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 формазанів з результатами інших досліджень, можна висловити думку, що в подальшій роботі бажане додаткове вивчення противірусної активності отриманих формазанів і розширити асортимент таких похідних.

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 противірусних препаратів;
- структура синтезованих сполук підтверджена даними елементного аналізу, результатами УФ-спектроскопії і ВЕРХ;
- розрахована біологічна активність синтезованих біфлуорофорів, яка показала їх перспективність не тільки в якості противірусних і антимікробних препаратів, а також і ефективних органічних люмінофорів жовто-зеленого світіння.

Список літератури

1. Бузыкин Б. И., Липунова Г. Н., Сысоева Л. П., Русинова Л. И. *Химия формазанов*. Москва: Наука, 1992. 375 с.
2. Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И. *Гидразоны*. Москва: Наука, 1974. 416 с.
3. Бузыкин Б. И., Липунова Г. Н., Первова И. Г. *Прогресс в химии формазанов*. Москва: Научный мир, 2009. 291 с.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Дістанов В. Б., Певна Г. В. Синтез та дослідження 4-формазанонафталімідів. *Матеріали І Міжнародної наукової конференції присвяченої 100-річчю Дніпровського державного аграрно-економічного університету «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2022»*. Дніпро, 2022. С. 227-230.
8. PASS Online [Електронний ресурс] / Way2Drug – Predictive Services – Режим доступу до ресурсу: www.pharmaexpert.ru/passonline/index.php
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Дистанов В. Б., Мироненко Л. С., Бондарев В. В., Кадочкина В. В. Нафталимиды – синтез и применение. *Proceedings of the VIII International Scientific and Practical Conference "Modern research in world science"*. Lviv, 2022. P. 232-238.

Bibliography (transliterated)

1. Buzykin B. I., Lipunova G. N., Sysoeva L. P., Rusinova L. I. *Himija formazanov* [Chemistry of formazans]. Moscow, Nauka Publ., 1992. 375 p.
2. Kitaev Ju. P., Buzykin B. I. *Gidrazony* [Hydrazon]-s]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 416 p.
3. Buzykin B. I., Lipunova G. N., Pervova I. G. *Progress v himii formazanov* [Progress in formazan chemistry]. Moscow, Nauchnyj mir Publ., 2009. 291 p.
4. Shawali A. S., Samy N. A. Functionalized formazans: A review on recent progress in their pharmaco-

logical activities. *Journal of Advanced Research.* 2015, vol. 6, no. 3, pp. 241-254.
5. 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.
6. 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.
7. Distanov V. B., Pevna G. V. Syntez ta doslidzhennya 4-formazanonaftalimidiv. *Materialy I Mizhnarodnoyi naukovoyi konferenciyi prysvyachenoyi 100-richchyu Dniprovskogo derzhavnogo agrarno-ekonomichnogo universytetu «Teoretychni ta eksperymentalni aspekty suchasnoyi ximiyi ta materialiv TASX-2022».* Dnipro, 2022. pp. 227-230.
8. *Way2Drug – Predictive Services* / PASS Online. URL: http://www.pharmaexpert.ru/passonline/index.php (accessed: 10.12.2018).
9. Distanov V. B., Golubenko Je. A., Porodnov A. O., Myronenko L. S., Falaljejeva T. V. Vyvchennja vlastyvostej gidrazoniv, v jakosti vyhidnyh produktiv otrymannja protyvirusnyh preparativ [Study of hydrazones properties as the raw products for production of antiviral drugs]. *Tezy dopovidej XXVII mizhnarodnoi' naukovo-praktychnoi' konferencii' «Informacijni tehnologii': nauka, tehnika, tehno-?ogija, 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Dystanov V. B., Myronenko L. S., Bondarev V. V., Kadochkyna V. V. Naftalymyd – syntez y prymenenye. *Proceedings of the VIII International Scientific and Practical Conference "Modern research in world science"*. Lviv, 2022. P. 232-238.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Дістанов Віталій Баламірович (Дистанов Виталий Баламирович, Distanov Vitaly Balamirovich) – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри органічного синтезу і фармацевтичних технологій; 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 Lilija Sergeevna) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної хімії; м. Харків, Україна; тел.: (096) 895-58-480; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7345-6450 ; e-mail: Liliya.Myronenko@khpi.edu.ua, Fox-phenek@ukr.net.

Кадочкіна Владислава Віталіївна (Кадочкина Владислава Витальевна, Kadochkina Vladislava Vitaliivna) – магістр кафедри органічного синтезу і фармацевтичних технологій ; Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; м. Харків, Україна; e-mail: vladislavakadochkina@gmail.com

Породнов Андрій Олексійович (Породнов Андрей Алексеевич, Porodnov Andrej Alekseevich) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант кафедри органічного синтезу і фармацевтичних технологій; м. Харків, Україна; e-mail: andreyrep17@gmail.com.

Кібенко Наталія Юріївна (Кибенко Наталия Юрьевна, Kibenko Nataliia Yurievna) – старший викладач кафедри біотехнології, молекулярної біології та водних біоресурсів; Державний біотехнологічний університет; м. Харків, Україна; тел.: (095) 589-80-54; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9414-6881;
e-mail: natalkibenko@gmail.com

УДК 66.092.89:66.022.3 doi: 1020998/20790821.2022.02.03

О.І. ЗЕЛЕНСЬКИЙ

ОЦІНКА ВПЛИВУ КОКСУ, ОТРИМАНОГО ЗА УЧАСТЮ ОБ'ЄМНО-МОДИФІКУЮЧИХ ПРИСАДОК, НА ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ДОМЕННОЇ ПЛАВКИ

У статті розглянуто вплив показника післяреакційної міцності коксу CSR (Coke Strength after Reaction) на техніко-економічні показники доменного процесу. Показано, що при виробництві металургійного коксу з використанням об'ємно-модифікуючих присадок у кількості 0,25% від маси вугільної загрузки покращується його міцність, зокрема показник CSR. Як об'ємно-модифікуючі присадки застосовували електрокорунд α-Al_2O_3 та карборунд α-SiC з крупністю часток <45 мкм і вібромелений карборунд α-SiC крупністю <12 мкм.
За рахунок введення тонкоподрібнених порошків електрокорунду та карборунду у вугільну шихту було отримано максимальне збільшення показника післяреакційної міцності коксу (CSR) на 7,6%.
Вплив змін окремих показників якості коксу на його витрату та продуктивність доменної печі оцінювали відповідно до керівного документа металургійного дивізіону ТОВ «Метінвест Холдинг». Цей документ містить докладну методику, призначену для використання при аналізі коливань питомої витрати коксу та продуктивності доменних печей під впливом змін технологічних параметрів доменної плавки (пофакторний аналіз). В основі даної методики лежать кількісні залежності між параметрами (факторами), що змінюються, і питомою витратою коксу (продуктивністю доменних печей).
Зроблена експертна техніко-економічна оцінка доцільності внесення до шихти 0,25% тонкоподрібнених порошків α-Al_2O_3 та α-SiC з точки зору доменного виробництва з технологією вдування пиловугільного палива. Результати свідчать, що, незважаючи на збільшення вартості коксу при введенні в шихту об'ємно-модифікуючих присадок, може бути досягнуто зниження собівартості чавуну за рахунок очікуваного зниження питомої витрати коксу спричиненого підвищенням його післяреакційної міцності.

Ключові слова: кокс, електрокорунд, карборунд, доменна піч, техніко-економічні показники.

О.И. ЗЕЛЕНСКИЙ

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КОКСА, ПОЛУЧЕННОГО С ОБЪЕМНО-МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ПРИСАДКАМИ, НА ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ДОМЕННОЙ ПЛАВКИ

В статье рассмотрено влияние показателя послереакционной прочности кокса CSR (Coke Strength after Reaction) на технико-экономические показатели доменного процесса. Показано, что при производстве металлургического кокса с использованием объемно-модифицирующих присадок в количестве 0,25% от массы угольной загрузки улучшается его прочность, в частности показатель CSR. В качестве объемно-модифицирующих присадок применяли электрокорунд α-Al_2O_3 и карборунд α-SiC с крупностью частиц <45 мкм, а также вибромолотый карборунд α-SiC крупностью <12 мкм.
За счет введения тонкоизмельченных порошков электрокорунда и карборунда в угольную шихту было получено максимальное увеличение показателя послереакционной прочности кокса (CSR) на 7,6 %.
Влияние изменений отдельных показателей качества кокса на его расход и производительность доменной печи оценивали в соответствии с руководящим документом металлургического дивизиона ООО «Метинвест Холдинг». Этот документ содержит подробную методику, предназначенную для использования при анализе колебаний удельного расхода кокса и производительности доменных печей под влиянием изменений технологических параметров доменной плавки (пофакторный анализ). В основе данной методики лежат количественные зависимости между изменяющимися параметрами (факторами) и удельным расходом кокса (производительностью доменных печей).
Выполнена экспертная технико-экономическая оценка целесообразности внесения в шихты 0,25% тонкоизмельченных порошков α-Al_2O_3 и α-SiC с точки зрения доменного производства с технологией вдувания пылеугольного топлива. Результаты свидетельствуют, что, несмотря на увеличение стоимости кокса при введении в шихту объемно-модифицирующих присадок, может быть достигнуто снижение себестоимости чугуна за счет ожидаемого уменьшения удельного расхода кокса, вызванного повышением его послереакционной прочности.

Ключевые слова: кокс, электрокорунд, карборунд, доменная печь, технико-экономические показатели.

O. I.ZELENSKII

THE ESTIMATION OF THE EFFECT OF COKE, OBTAINED WITH PARTICIPATION OF VOLUME-MODIFYING ADDITIVES, ON THE TECHNICAL AND ECONOMIC INDICATORS OF BLUST FURNACE SMELTING

The article deals with the effect of the coke resistance index CSR (Coke Strength after Reaction) on the technical and economic indicators of the blast furnace process. It is shown that in the production of metallurgical coke using volume-modifying additives in the amount of 0.25% by weight of the coal load, its strength improves, in particular, index CSR. As a volume-modifying additives, α-Al_2O_3 electrocorundum and α-SiC carborundum with a particle size of <45 μm and vibromilenum α-SiC carborundum with a particle size <12 μm were used.
Due to the introduction of fine powders of electrocorundum and carborundum into the coal charge, the maximum increase in the coke post-reaction strength index (CSR) by 7.6% was obtained.
The influence of changes in individual indicators of coke quality on its consumption and productivity of the blast furnace was assessed in accordance with the guidance document of the metallurgical division of Metinvest Holding LLC. This document contains a detailed methodology for use in analyzing fluctuations in specific coke consumption and throughput of blast furnaces influenced by changes in blast furnace process parameters (by factor analysis). This technique is based on quantitative relationships between changing parameters (factors) and specific coke consumption (blast furnace productivity).
There has been made an expert technical and economic assessment of the feasibility of introducing 0.25% fine powdered α-Al_2O_3 and α-SiC powders into the mixture from the point of view of blast-furnace production with pulverized fuel injection technology. The results show that, despite the increase in the cost of coke with the introduction of volume-modifying additives into the mixture, a reduction in the cost of iron can be achieved due to the expected reduction in the specific consumption of coke due to an increase in its post-reaction strength.

Keywords: coke, electrocorundum, carborundum, blast furnace, technical and economic indicators.

© О.І. Зеленський, 2022

Постановка проблеми. Технологічне паливо використовується практично у всіх стадіях металургійного виробництва – при підготовці руд та нерудних матеріалів, виплавці чавуну та сталі, отриманні прокату. При цьому в собівартості кінцевої металургійної продукції найбільшу частину становлять витрати по першому переділу – доменному виробництву. Це виробництво як паливо використовує в першу чергу кокс, який у доменній печі виконує три головні функції [1-3]:

- джерело тепла для здійснення хімічних реакцій та фазових перетворень доменної шихти;
- відновник у хімічних реакціях;
- розпушувач стовпа шихтових матеріалів.

Кокс є найдорожчим компонентом доменної шихти, тому в сучасному доменному виробництві у великих масштабах використовують інші види палива, що подаються в доменну піч разом із нагрітим дуттям, залізорудною частиною шихти та коксом. Протягом XX ст. на провідних підприємствах галузі питома витрата коксу на виплавку чавуну знизилася з 800-1000 до 250-300 кг/т чавуну. Найбільш перспективним замінником коксу є пиловугільне паливо (ПВП) [1, 4-6].

Будь-які замінники коксу можуть частково приймати на себе функції відновника і джерела тепла. Кокс як розпушувач замінити нічим, тому що він – єдиний компонент доменної шихти, що залишається в твердій фазі на нижніх горизонтах печі в зоні найбільш високих температур і забезпечує необхідну газопроникність засипу та дренаж рідких продуктів плавки. При використанні замінників витрата коксу знижується, і кокс, що залишився, повинен бути ефективним розпушувачем в умовах збільшених рудних навантажень, тобто значна частина коксу повинна надходити, зберігши свої початкові склад і властивості, в нижню зону доменної печі, де вуглець коксу згоряє при взаємодії з киснем дуття [1].

У зв'язку з цим вимоги до якості коксу при його частковій заміні іншими видами палива збільшуються, в першу чергу за показниками реакційної здатності (CRI) та міцності коксу після реакції з CO_2 (CSR), які найбільш повно характеризують поведінку коксу в доменній печі [7, 8]. Для доменних печей з технологією вдування ПВП оптимальні значення за цими показниками повинні становити: CRI≤ 30 %; CSR ≥ 60 %. У свою чергу, значення показників CRI та CSR практично повністю залежать від складу вугільної шихти, використаної для виробництва коксу. Тому для досягнення заданих значень якісних показників коксу CRI/CSR необхідно використовувати дороге коксівне вугілля, яке для вітчизняного шахтного фонду є дефіцитом.

Аналіз останніх джерел. У роботах [9-11] показана можливість покращення якості коксу за рахунок використання в шихті для коксування об'ємно-модифікуючих присадок.

Метою роботи є: проведення досліджень щодо оцінки впливу використання об'ємно-модифікуючих присадок при виробництві доменного коксу на техніко-економічні показники виплавки чавуну.

Виклад основного матеріалу. Вплив змін окремих показників якості коксу на його витрату і продуктивність доменної печі оцінюються відповідно до керівного документа металургійного дивізіону ТОВ «Метінвест Холдинг» [12]. Цей документ містить докладну методику, призначену для використання при аналізі коливань питомої витрати коксу та продуктивності доменних печей під впливом змін технологічних параметрів доменної плавки (пофакторний аналіз) [13]. В основі даної методики лежать кількісні залежності між параметрами (факторами), що змінюються, і питомою витратою коксу (продуктивністю доменних печей).

Згідно з керівним документом [12] на продуктивність доменної печі та витрата коксу впливає кілька показників його якості (див. табл. 1).

Таблиця 1 – Вплив технологічних факторів на питому витрату коксу та продуктивність доменної печі

№ з/п	Фактори та одиниці виміру	+ збільшення – зменшення	
		витрата коксу*, %	продуктивність, %
1	Зменшення вмісту золи в коксі на кожен 1 %	-1,3 / -1,74	+1,3
2	Зменшення вмісту сірки в коксі на кожен 0,1 % при рівні сірки у чавуні [S] = 0,05 %	-0,18 / -0,24	+0,18
	[S] = 0,04 %	-0,22 / -0,29	+0,22
	[S] = 0,03 %	-0,27 / -0,36	+0,27
	[S] = 0,02 %	-0,38 / -0,52	+0,38
	[S] = 0,01 %	-0,71 / -0,95	+0,71
3	Збільшення міцності коксу, на кожен 1 %:		
	за показником M_{25}	-0,6 / -0,8	+0,6
	за показником CSR	-0,54 / -0,7	+0,49
4	Зменшення стирання коксу за показником M_{10} на кожен 1 %	-2,8 / -3,75	+2,8
5	Зменшення вмісту в коксі (на кожен 1 %) фракції		
	+80 мм	-0,2 / -0,27	+0,2
	-25 мм	-1,0 / -1,34	+1,0

* – у чисельнику вказані нормативи для технології з використанням природного газу, у знаменнику – з вдуванням ПВП.

Розрахунок техніко-економічних показників впливу коксу, отриманого з використанням об'ємно-модифікуючих присадок, на його питому витрату та продуктивність доменної печі проводили на основі експериментальних даних, отриманих нами раніше [14]. Для розрахунку використовували показник післяреакційної міцності коксу, отриманого з трьома видами присадок:

1) електрокорунд (α-Al_2O_3), фракція <45 мкм;

2) карборунд (α-SiC), фракція <45 мкм;

3) карборунд (α-SiC) вібромелений (в/м), фракція < 12 мкм.

Вміст всіх присадок у шихті для коксування становив 0,25%. У роботі [14] було показано, що такий вміст присадок у шихті не впливає на рівень зольності одержуваних коксів. Тому в даному розрахунку не враховували вплив зольності коксу на його витрату та продуктивність доменної печі. Результати визначення показника CSR експериментальних коксів наведено в табл. 2. У нижньому рядку даної таблиці показано покращення показника CSR щодо еталонного коксу (отриманого з тієї ж шихти без присадок).

Таблиця 2 – Післяреакційна міцність (CSR) коксів, отриманих з використанням об'ємно-модифікуючих присадок

Показатель, %	Эталонный кокс	Тип присадки		
		α-Al_2O_3	α-SiC	α-SiC в/м
CSR	35,8	41,3	41,5	43,4
Δ CSR	–	+5,5	+5,7	+7,6

У табл. 3 наведено попередню експертно-економічну оцінку подачі в шихту 0,25 % тонкоподрібнених порошків α-Al_2O_3 та α-SiC з точки зору доменного виробництва з використанням ПВП.

Таблиця 3 – Оцінка техніко-економічних показників доменної плавки

	Базовий варіант	Розрахунковий варіант		
		α-Al_2O_3	α-SiC	α-SiC в/м
Вартість 1т присадки, USD*	0	180	276	368
Вартість 0,25 % (2,5 кг) присадки, USD	0	0,45	0,69	0,92
Вартість 1т кокса, USD	292	292,45	292,69	292,92
Питома витрата коксу на 1т чавуну, кг	350	335,4	334,8	329,8
Різниця питомої витрати коксу:				
%	0	3,85	3,99	5,32
кг	0	–14,6	–15,2	–20,2
Вартість питомої витрати коксу на 1 т чавуну, USD	102,20	98,09	97,99	96,61
Ефект від зниження собівартості 1 т чавуну, USD	0	**4,11**	**4,21**	**5,59**
Збільшення продуктивності доменної печі, %	0	**2,7**	**2,8**	**3,7**

* – ціни вказані станом на листопад 2021 р. [15, 16]

Висновки. Таким чином, незважаючи на збільшення вартості коксу при введенні в шихту об'ємно-модифікуючих присадок, можна досягти зниження собівартості чавуну за рахунок очікуваного зменшення питомої витрати коксу, викликаної підвищенням його післяреакційної міцності.

Список літератури

1. Филатов Ю.В. Теория и практика производства и применения доменного кокса улучшенного качества: Монография / Ю.В. Филатов, Е.Т. Ковалев, И.В. Шульга, С.И. Кауфман, А.И. Коломийченко [Под. ред. С.Л. Ярошевского]. – Киев: Наукова думка, 2011. – 128 с.

2. Rogozhnikov I.S. Effect of Ore/Coke Ratio as a Function of Blast-Furnace Radius on Configuration of Softening and Melting (Cohesion) Zone / I. S. Rogozhnikov, S. P. Rogozhnikov // Metallurgist. – 2021. - Volume 65. - P. 605–616.

3. Qing Q. Lv. A study on the characteristics of coke in the hearth of a superlarge blast furnace / Qing Q. Lv, Yong S. Tian, Ping Du, Jun L. Zhou, Guang H. Wang // PLoS One. – 2021. – Volume 16. – Issue 3. – e0247051

4.Yu Wang. Combustion Characteristics of Coal for Pulverized Coal Injection (PCI) Blending with Steel Plant Flying Dust and Waste Oil Sludge /Yu Wang, Chong Zou, Junxue Zhao, Fei Wang //ACS Omega. – 2021. – Volume 6. – Issue 43. – P. 28548–28560.

5. Combustion Enhancement of Pulverized Coal with Targeted Oxygen-Enrichment in an Ironmaking Blast Furnace / Zhenfeng Zhou ,Ruihao Wang,Qiujie

Yi,Guang Wang, Chunyuan Ma // Processes. - 2021. – Volume 439. – Issue 3. – 440.

6. Alekhnovich A.N. New Technologies of Pulverized Coal Combustion. Oxy-Fuel Combustion / A.N. Alekhnovich // Power Technology and Engineering. – 2022. - Volume 55. - P. 894–899.

7. Ковальчик Р.В.Изменение интенсивности доменной плавки при использовании кокса с различной горячей прочностью / Р.В. Ковальчик, А.А. Томаш, Ю.А. Зинченко // Металл и литье Украины. – 2008. – № 7-8. – С. 27-30.

8. Ковальчик Р.В. Снижение себестоимости чугуна за сет выбора методом Гаусса-Зейделя оптимального состава угольной шихты для производства кокса / Р.В.Ковальчик, А.А. Томаш, В.Б. Семакова // Вісник Приазовського державного технічного університету. – 2009. – Вип. № 19. – С. 9-12.

9. Fuping T., Xiaoyang L., Xu W., Xibo M. Coal blending coking technology. China Patent, 2010, No. 102559230A / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.ipfeibiao.com/patent/things/look/2010105847425.

10. Зеленский О.И. Современные направления использования неспекающихся добавок в производстве кокса / О.И. Зеленский // Углехимический журнал. – 2013. – № 3. – С. 21-28.

11. Зеленский О.И. Получение кокса улучшенного качества из модифицированных насыпной и трамбованной шихт / О.И. Зеленский, М.А. Соловьев // Углехимический журнал. – 2017. – № 2. – С. 22-26.

12. Руководящий документ РД 3409 3721 2015 «Доменные печи. Нормативы расхода кокса и производительности», Металлургический дивизион ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ», 2015 г. – 13 с.

13. Ковалев Е.Т. Влияние качества угольной шихты на реакционную способность, послереакционную прочность кокса и технико-экономические показатели доменного процесса / Е.Т. Ковалев, И.В. Шульга, А.И. Рыщенко, Дроздник И.Д., Д.В. Мирошниченко // Углехимический журнал. – 2008. – № 3-4. – С. 41-48.

14. Zelenskii O.I. Coking of batch with modifying additives at ChAO Zaporozhkoks / O.I. Zelenskii, A.S. Gaidaenko, G.M. Tkalich // Coke and Chemistry. – 2017. – Vol. 60, № 5. – p. 189-192.

15. Офіційний сайт корпорації Zibo Xiyan Nano Materials Co., Ltd. : [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://en.zbxynm.com/

16. Офіційний сайт компанії ZhenAn: [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://www.metal-silicon.com/tag/black-silicon-carbide-powder

References (transliterated)

1. Filatov Yu.V. Teoriya i praktika proizvodstva i primeneniya domennogo koksa uluchshennogo kachestva: Monografiya / Yu.V. Filatov, E.T. Kovalev, I.V. Shulga, S.I. Kaufman, A.I. Kolomiychenko [Pod. red. S.L. Yaroshevskogo]. – Kiev: Naukova dumka, 2011. – 128 s.

2. Rogozhnikov I.S. Effect of Ore/Coke Ratio as a Function of Blast-Furnace Radius on Configuration of Softening and Melting (Cohesion) Zone / I. S. Rogozhnikov, S. P. Rogozhnikov // Metallurgist. – 2021. - Volume 65. - P. 605–616.

3. Qing Q. Lv. A study on the characteristics of coke in the hearth of a superlarge blast furnace / Qing Q. Lv, Yong S. Tian, Ping Du, Jun L. Zhou, Guang H. Wang // PLoS One. – 2021. – Volume 16. – Issue 3. – e0247051

4.Yu Wang. Combustion Characteristics of Coal for Pulverized Coal Injection (PCI) Blending with Steel Plant Flying Dust and Waste Oil Sludge /Yu Wang, Chong Zou, Junxue Zhao, Fei Wang //ACS Omega. – 2021. – Volume 6. – Issue 43. – P. 28548–28560.

5. Combustion Enhancement of Pulverized Coal with Targeted Oxygen-Enrichment in an Ironmaking Blast Furnace / Zhenfeng Zhou ,Ruihao Wang,Qiujie Yi,Guang Wang, Chunyuan Ma // Processes. - 2021. – Volume 439. – Issue 3. – 440.

6. Alekhnovich A.N. New Technologies of Pulverized Coal Combustion. Oxy-Fuel Combustion / A.N. Alekhnovich // Power Technology and Engineering. – 2022. - Volume 55. - P. 894–899.

7.Kovalchik R.V.Izmenenie intensivnosti domennoy plavki pri ispolzovanii koksa s razlichnoy goryachey prochnostyu / R.V. Kovalchik, A.A. Tomash, Yu.A. Zinchenko // Metall i lite Ukrainyi. – 2008. – № 7-8. – S. 27-30.

8. Kovalchik R.V. Snizhenie sebestoimosti chuguna za set vyibora metodom Gaussa-Zeydelya optimalnogo sostava ugolnoy shihtyi dlya proizvodstva koksa / R.V.Kovalchik, A.A. Tomash, V.B. Semakova // VIsnik Priazovskogo derzhavnogo tehnichnogo universitetu. – 2009. – V. № 19. – S. 9-12.

9. Fuping T., Xiaoyang L., Xu W., Xibo M. Coal blending coking technology. China Patent, 2010, No. 102559230A / [Elektronniy resurs]. – Rezhim dostupu: http://www.ipfeibiao.com/patent/things/look/2010105847425.

10. Zelenskiy O.I. Sovremennyie napravleniya ispolzovaniya nespekayuschihsya dobavok v proizvodstve koksa / O.I. Zelenskiy // Uglehimicheskiy zhurnal. – 2013. – № 3. – S. 21-28.

11. Zelenskiy O.I. Poluchenie koksa uluchshennogo kachestva iz modifitsirovannyih nasyipnoy i trambovannoy shiht / O.I. Zelenskiy, M.A. Solovev // Uglehimicheskiy zhurnal. – 2017. – № 2. – S. 22-26.

12. Rukovodyaschiy dokument RD 3409 3721 2015 «Domennyie pechi. Normativyi rashoda koksa i proizvoditelnosti», Metallurgicheskiy divizion OOO «METINVEST HOLDING», 2015. – 13 s.

13. Kovalev E.T. Vliyanie kachestva ugolnoy shihtyi na reaktsionnuyu sposobnost, poslereaktsionnuyu prochnost koksa i tehniko-ekonomicheskie pokazateli domennogo protsessa / E.T. Kovalev, I.V. Shulga, A.I.

Ryischenko, I.D. Drozdnik, D.V. Miroshnichenko // Uglehimicheskiy zhurnal. – 2008. – № 3-4. – S. 41-48.

14. Zelenskii O.I. Coking of batch with modifying additives at ChAO Zaporozhkoks / O.I. Zelenskii, A.S. Gaidaenko, G.M. Tkalich // Coke and Chemistry. – 2017. – Vol. 60, № 5. – p. 189-192.

15. Ofitsiynyy sayt korporatsiyi Zibo Xiyan Nano Materials Co., Ltd. : [Elektronnyy resurs]. – Rezhym dostupu: http://en.zbxynm.com/

16. Ofitsiynyy sayt kompaniyi ZhenAn: [Elektronnyy resurs]. – Rezhym dostupu: https://www.metal-silicon.com/tag/black-silicon-carbide-powder

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Зеленський Олег Іванович (Зеленский Олег Иванович, Zelenskii Oleh Ivanovych) – Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», заступник завідувача коксовим відділом; м. Харків, Україна; ORCID: https:// https://orcid.org/orcid=0000-0001-8567-2129; e-mail: zelenskii.ukhin@gmail.com

УДК 579.6: 595. 606.628 doi: 1020998/20790821.2022.02.04

М.Г.ЗІНЧЕНКО, О.С. ГЕТТА

ТЕХНОЛОГІЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД МЕТОДОМ ВЕРМІФІЛЬТРАЦІЇ

Проблема охорони водних джерел та доступу до питної води є важливим пріоритетом усієї світової спільноти. Скидання неочищених або недостатньо очищених стічних вод у відкриті водоймища призводить до порушення в них екологічної рівноваги, повної загибелі аеробних організмів та розвитку процесів гниття. Тому забезпечення ефективного очищення стічних вод від забруднень є актуальним завданням.
Серед застосовуваних нині систем очищення стічних вод чи не найважливіше місце займають біологічні методи. Однак проблемою цих методів є підвищене техногенне навантаження на навколишнє середовище за рахунок досить великих об'ємів надлишкового активного мулу, що веде до необхідності застосування обладнання з його переробки та зберігання і не дозволяє створити замкнутий технологічний цикл очищення стічних вод.
Нова технологія біологічного очищення стічних вод за допомогою верміфільтрації, тобто з використанням дощових черв'яків, позбавлена всіх вище зазначених недоліків і може бути використана для очищення побутових і промислових стічних вод. Технологія заснована на здатності дощових черв'яків працювати, як «біофільтри». Вони поглинають органічні та неорганічні полютанти зі стічних вод, перетравлюють їх і виділяють у вигляді своїх екскрементів (копролітів) у навколишнє середовище. При такій переробці відбувається очищення, дезінфекція, детоксикація стічних вод, а також трансформація органічних та неорганічних компонентів в органо-мінеральне добриво - вермикомпост та біомасу дощових черв'яків, яка може служити сировиною для кормової та фармацевтичної промисловості.

Ключові слова: стічні води, очищення, верміфільтрація, дощові черв'яки, вермикомпост

М.Г.ЗИНЧЕНКО, О.С. ГЕТТА

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНИХ ВОД МЕТОДОМ ВЕРМИФИЛЬТРАЦИИ

Проблема охраны водных источников и доступа к питьевой воде является важным приоритетом всего мирового сообщества. Сброс неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод в открытые водоемы приводит к нарушению в них экологического равновесия, полной гибели аэробных организмов и развитию процессов гниения. Поэтому обеспечение эффективной очистки сточных вод от загрязнений является актуальной задачей.
Среди применяемых ныне систем очистки сточных вод едва ли не самое важное место занимают биологические методы. Однако проблемой этих методов является повышенная техногенная нагрузка на окружающую среду за счет достаточно больших объемов избыточного активного ила, что ведет к необходимости применения оборудования для его переработки и хранения и не позволяет создать замкнутый технологический цикл очистки сточных вод.
Новая технология биологической очистки сточных вод посредством вермифильтрации, то есть с использованием дождевых червей, лишена всех выше указанных недостатков и может быть использована для очистки бытовых и промышленных сточных вод. Технология основана на способности дождевых червей работать как «биофильтры». Они поглощают органические и неорганические полютанты из сточных вод, переваривают их и выделяют в виде своих экскрементов (копролитов) в окружающую среду. При такой переработке происходит очистка, дезинфекция, детоксикация сточных вод, а также трансформация органических и неорганических компонентов в органо-минеральное удобрение - вермикомпост и биомассу дождевых червей, которая может служить сырьем для кормовой и фармацевтической промышленности.

Ключевые слова: сточные воды, очистка, вермифильтрация, дождевые черви, вермикомпост

M.G.ZINCHENKO, O.S.GETTA

TECHNOLOGY WASTEWATER TREATMENT USING METHOD OF THE VERMIFILTRATION

The problem of water sources protection and access to drinking water is an important priority for the entire world community. The discharge of untreated or insufficiently treated wastewater into open water bodies leads to a violation of their ecological balance, the complete death of aerobic organisms and the development of decay processes. Therefore, ensuring effective wastewater purification from pollution is a task of current interest.
Perhaps, among the systems currently used for wastewater treatment, biological methods occupy the most important place. However, the issue of such methods is the increased technogenic load on the environment due to sufficiently large volumes of excess activated sludge, which leads to the necessity of using equipment for its processing and storage and does not allow the creation of a closed technological cycle for wastewater treatment.
The new technology of biological wastewater treatment through vermifiltration, that is, with the use of earthworms, is devoid of all the above disadvantages and can be used to treat domestic and industrial wastewater. The technology is based on the ability of earthworms to work as "biofilters". They absorb organic and inorganic pollutants from wastewater, digest them and release them as their excrement (coprolites) into the environment. With such processing of wastewater, takes place the cleaning, disinfection, detoxication of the water, as well as the transformation of organic and inorganic components into an organo-mineral fertilizer - vermicompost and earthworm biomass, which can serve as a raw material for the feed and pharmaceutical industries

Keywords: wastewater, treatment, vermifiltration, earthworms, vermicompost

© М.Г.Зінченко, О.С. Гетта, 2022

Вступ. Актуальною проблемою XXI століття є очищення стічних вод, вирішення якої має велике практичне значення для будь-якої країни світу. У зв'язку з цим виникає насущна потреба у розробці недорогих, ефективних та екологічно безпечних методів очищення стічних вод з можливістю їх повторного використання. Серед застосовуваних нині способів очищення стічних вод найбільш поширені біологічні методи. Основною проблемою цих методів є підвищене техногенне навантаження на навколишнє середовище за рахунок осадів стічних вод, що утворюються і вимагають переробки та зберігання.

Технологія верміфільтрації є новим біологічним методом очищення стічних вод, в якому вдало поєднуються два процеси: біофільтрація та вермікомпостування, тобто спільне використання аеробних мікроорганізмів у складі біофільтру та дощових черв'яків у складі верміфільтру.

Відомі пристрої для біофільтрації (крапельні та дискові біофільтри) є енергетично витратними, дорогими в установці та обслуговуванні. Основним недоліком технології біофільтрації при очищенні стічних вод є замулювання системи, яке призводить до зменшення питомої площі поверхні біофільтра та зниження ступеня очищення стічних вод. Доповнення системи біофільтра верхнім фільтруючим шаром, що містить популяцію дощових черв'яків (верміфільтр), усуває цей недолік. Дощові черв'яки здатні працювати як «біофільтри», тому що вони поглинають органічні та неорганічні речовини зі стічних вод, у тому числі й мулисту фракцію, перетравлюють їх та виділяють у вигляді своїх екскрементів (копролітів) у верхній шар системи. Копроліти дощових черв'яків являють собою гранули, які володіють водоміцністю, тобто, стійкістю до розмивання водою, тому верхній шар верміфільтраційної установки не замулюється, має хорошу фільтруючу здатність і може працювати тривалий час. Стічна вода далі проходить нижні фільтруючі шари біофільтра, покриті біоплівкою з аеробних мікроорганізмів, і очищається. При цьому утворюються корисні кінцеві продукти: вермікомпост (органічне гумусне добриво); біомаса дощових черв'яків (сировина для кормової та фармацевтичної промисловості); очищена вода, яка може повторно використовуватися для іригації та інших технічних цілей [1-3].

Основи технології. Вперше Hartenstein із співробітниками у 1984 році показали, що компостний черв'як Eisenia fetida та африканський нічний виповзок Eudrillus eugeniae можуть успішно використовуватись у складі краплинних біофільтрів, що суттєво покращує ефективність їх роботи при очищенні стічних вод. [4]. Технологія верміфільтрації була розроблена професором Хосе Тоха (Jose Toha) у 1992 році в Чилі. В останні роки вона широко впроваджується в практику очищення стічних в основному в країнах з теплим кліматом: Чилі, США, Індії, Китаї, Мексиці, Австралії, Бразилії та Венесуелі, а в європейських країнах – лише у Франції та Португалії [5].

Технологія вдало поєднує у собі два біологічних аеробних процеси: вермикомпостування та біофільтрації, і тому її можна назвати точніше – вермібіофільтрація. Субстрат верміфільтра має велику питому поверхню - до 800 м2/г, пористість досягає 60%. Розчинені органічні речовини, колоїди та зважені тверді частинки стічних вод проникають у верхній шар верміфільтра, поглинаються та переробляються за допомогою дощових черв'яків, а також ґрунтовими мікроорганізмами, іммобілізованими на частинках субстрату верміфільтра. Пересуваючись по субстрату черв'яки його розривають, утворюють проходи, заповнені повітрям. У аеробному середовищі, що утворюється, пригнічується діяльність анаеробних мікробів, що викликають процеси гниття, тому процес верміфільтрації не супроводжується виділенням смердючих газів, що також є важливою перевагою технології верміфільтрації [6].

У зоні верміфільтра відбуваються ті ж природні процеси, що й у живому ґрунтовому шарі, рясно населеному дощовими черв'яками та аеробними мікроорганізмами. Гумінові речовини та лігніни, що містяться у вермикомпості, адсорбують і пов'язують важкі метали, тим самим суттєво знижуючи їх токсичність. Життєдіяльність дощових черв'яків сприяє поглинанню зі стічних вод мулистої та глинистої фракцій, виділяючи їх у складі гранульованих копролітів, що збільшує «гідравлічну провідність» усієї системи.

Системи верміфільтрації для очищення стічних вод не потребують складного та дорогого обладнання. Сама установка може бути ємністю, в якій основний об `єм займає біофільтр, на поверхні засипного матеріалу якого розвивається біологічна плівка, утворена колоніями мікроорганізмів. Як засипний матеріал можуть використовуватися деревна стружка, тирса і подрібнена кора дерев, великий пісок, щебінь, гравій, а також пористі матеріали (шлак, пемза) щільністю 500-1500 кг/м3 і пористістю 40-50%. Над біофільтром на сітці міститься шар садової землі (вермікомпост), в якому мешкають дощові або компостні черв'яки (верміфільтр). Реактор виготовляють із міцного матеріалу, зазвичай з бетону чи пластику (рис.)

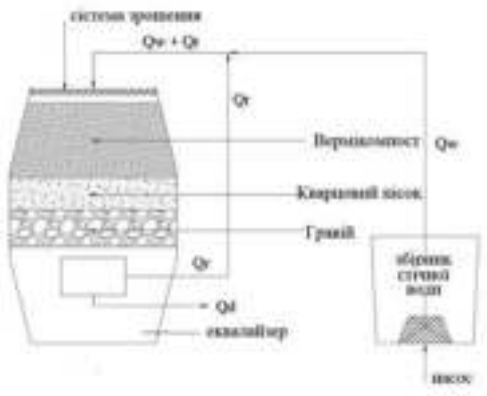


Рисунок – Верміфільтр

Q_w – вихідний потік стічних вод; Q_r - зворотний потік води на додаткову очистку; Q_d – очищена вода

Перед подачею в установку стічні води проходять через сито для видалення твердої фракції, потім надходять у накопичувальну ємність, з якої з певною швидкістю подаються через форсунки на поверхню

верміфільтра. Стічні води проникають через шар вермикомпоста, потім через засипку біофільтра і, нарешті, очищена вода збирається на дні пристрою і видаляється з установки. Для забезпечення високого ступеня очищення може бути передбачений рецикл стічної води для повторного очищення. За рахунок збільшення циклів обробки у верміфільтрі може бути досягнута будь-яка ступінь очищення стічної води. Досвід експлуатації системи верміфільтрації у складі установки очищення муніципальних стічних вод м. Окслі (Австралія) показав суттєве зниження забрудненості стічних вод по БПК5 (90%), ГПК (80-90%), концентрації розчинених речовин (90-92%), зважених речовин (90-95%) [6].

Такі системи верміфільтрації можна встановлювати безпосередньо на станціях очищення стічних вод або на підприємствах на місці утворення стічних вод [12]

Параметри ефективності систем верміфільтрації

На ефективність обробки стічних вод за технологією верміфільтрації впливають біологічні параметри (види та кількість черв'яків, склад фільтруючого середовища) та гідравлічні параметри (час гідравлічного утримування, гідравлічне навантаження) [13].

Види черв'яків. Найчастіше в установках верміфільтрації використовуються такі види черв'яків, як *Eisenia fetida, Eisenia andrei* та *Perionyx excavatus*. Найбільш поширені компостні черви виду *E. fetida*, проте черв'яки виду *P. excavatus* мають більш високу швидкість розмноження і виробляють більше копроліту [14].

Чисельність та щільність популяції черв'яків. а також їхня активність є важливими параметрами верміфільтрації. Вважається, що чисельність у 8–10 тисяч дорослих статевозрілих особин на 1 м3 субстрату верміфільтру є оптимальною для ефективного функціонування системи верміфільтрації [12]. Популяція черв'яків має складатися з дорослих особин, ювенілів, підлітків і коконів, щоб система залишалася стабільною.

Токсичність солей та pH стічних вод. Побутові стічні води містять у собі різні забруднюючі речовини, зокрема миючі засоби, харчові відходи, нафтопродукти. Від вмісту домішок залежать такі параметри, як кислотність середовища та його токсичність для черв'яків. Черв'яки можуть бути стійкими до коливань pH в діапазоні значень від 4,5 до 9,0; оптимальне значення – близько 7,0. [7]. Деякі види черв'яків, наприклад, *E. fetida,* можуть бути стійкими до токсичних сполук. Встановлено, що при однакових концентраціях хлорид натрію (NaCl) більш токсичний для черв'яків цього виду, ніж сульфат натрію (Na_2SO_4). Однак черв'яки *E. fetida* мають здатність детоксифікувати NaCl. Також відомо, що дощові черви мають білки металотіонеїни, які пов'язують важкі метали і роблять їх біологічно неактивними [15].

Матеріал засипки верміфільра. Садовий грунт у певній кількості повинен бути використаний в установці верміфільтрації як місце існування черв'яків. Крім того, він є найбільш підходящим субстратом для нітрифікуючих бактерій (*Nitrobacteraceae, Nitrosomonas, Nitrosococcus*), які окислюють аміак, що утворюється в процесі гниття органічних речовин, до нітритів та нітратів [11]. Як засипниі матеріали верміфільтра можуть бути використані вугільна зола, гравій з розміром частинок 60 і 10 мм, кварцовий пісок, керамзит. Усі вони забезпечують високу продуктивність пристрою [16].

Гідравлічне навантаження. Гідравлічне навантаження є важливим параметром для підтримки оптимальних рівнів температури, аеробних умов та вологості у системі верміфільтра; виражається в м3 потоку стічних вод на м2 поверхні за годину. Стічні води вимагають достатнього часу контакту з біоплівкою, щоб забезпечити адсорбцію забруднюючих речовин та їх переробку мікроорганізмами. Для конкретної системи більш висока швидкість гідравлічного навантаження призводить до збільшення часу утримання стічних вод у шарі верміфільтра і, отже, зниження ефективності їхнього очищення. Швидкість гідравлічного навантаження може залежати від таких параметрів, як структура, якість стічних вод і насипна щільність насадки, що фільтрує, а також від методу подачі стічних вод і зазвичай варіюється від 0,2 м 3 м -2 добу -1 до 3,0 м 3 м -2 добу -1 [17].

Час гідравлічного утримування. Час гідравлічного утримування - це фактичний час, протягом якого стічні води контактують з матеріалом, що фільтрує; він прямо пропорційно залежить від величини шару та типу використовуваного матеріалу (пористості), об `єму реактора і обернено пропорційно швидкості потоку стічних вод через шар верміфільтра. Чим довше стічні води залишаються в системі в контакті з черв'яками, тим ефективнішим буде обробка. Для стічних вод, що мають показники $БПК_5$ 200-400 мг/л, час гідравлічного утримання становить лише 30-40 хвилин. Однак для побутових стічних вод рекомендується збільшити час гідравлічного утримування від 1 до 2 годин. Це пов'язано з необхідністю повного видалення патогенних мікроорганізмів, розкладання токсичних хімічних речовин і зниження концентрації важких металів [18].

На підставі викладеної інформації можна судити про переваги технології верміфільтрації в порівнянні з найбільш поширеною аеробною технологією очищення стічних вод. Основні параметри цих технологій представлені в таблиці [5], з якої видно, що технологія верміфільтрації перевершує метод очищення стічних вод в аеротенках за такими основними показниками, як розмір інвестицій, вартість обслуговування установки, ступінь очищення стічних вод.

Таблиця – Показники систем очищення стічних вод

Параметри	Аеротенки з використанням активного мулу	Вермифільтри
Потрібна площа землі	0,7 $м^3$ /люд.	0,5 $м^3$ /люд.
Час затримки	6-8 год	max 1-2 год
Інвестиції	150-300 дол/люд.	35-60 дол/люд.
Вартість обслуговування	0,12 дол/$м^3$ стічних вод	0,05 дол/$м^3$ стічних вод
Реціклінг відходів і отримання корисних продуктив	немає	Чиста вода Органічне добриво Біомаса черв'яків
Ефективність зниження БПК	90%	95%

Висновок. Останнім часом зростає інтерес до використання технології очищення стічних вод за допомогою верміфільтрації. Цей метод має значні переваги перед традиційними аеробними технологіями, а саме – низькі інвестиції, низькі експлуатаційні витрати при високому ступені очищення.

До переваг системи верміфільтрації відноситься також те, що вона може бути встановлена децентралізовано, на місці утворення стічних вод, що дозволить знизити навантаження на станцію очищення стічних вод. При цьому очищену воду можна використовувати для технічних цілей у системі замкнутого водопостачання підприємства і тим самим економити значні обсяги прісної води. Повторне використання верміфільтрованої води та вермикомпоста як органічного добрива дає можливість частково компенсувати витрати на цю технологію та підвищити її рентабельність.Важливо відзначити також, що процес верміфільтрації проходить без утворення побічних продуктів - осадів стічних вод і поганопахучих газів - що відрізняє його від традиційних способів очищення стічних вод і робить більш екологічним.

Таким чином, метод верміфільтрації може розглядатися як альтернатива традиційним способам очищення стічних вод. Будь-які нетоксичні стічні води від домашніх господарств, комерційних організацій або промислових підприємств можуть успішно перероблятися за допомогою черв'яків за умови їх взаємодії з ґрунтовими мікроорганізмами, іммобілізованими на біофільтрі.

Очевидно, що цей інноваційний метод може знайти застосування в Україні, особливо в її південних регіонах. Однак для комерціалізації даної технології необхідно проведення додаткових досліджень, сучасна селекційна робота з метою виведення нових видів черв'яків, стійких до різних умов проживання, високих концентрацій полютантів, присутності токсинів.

Список літератури

1. Titov Igor N., Earthworms: Scientific and Practical Basis of Vermitechnology. Monography / Igor N. Titov, Boguspaev Kenje-Karim, Sinha Rajiv K., Singh Sweta, Jumakhanov Bitore M. //
// Almaty. «Asylkitap» publishing house, 2022 – 440 p.

2.Furlong, W. T. Developing a Local Sanitation System Based on Vermifiltration: Tiger Toilet / W. T. Furlong, M. R. Gibson, Templeton, M. Taylad, // Water, Sanitation and Hygiene for Development, January 2015 – P.197–203

3.Tomar P. Urban wastewater treatment using vermi-biofiltration system. / P.Tomar, S.Suthar // Desalination, 2011. – Vol. 282, – P. 95–103

4.Hartenstein, R., Earthworms and trickling filters. / R. Hartenstein, D. L. Kaplan, E. F. Neuhauser. // J.Water Pollution Control Federation, 1984. – Vol.56, №3, – P. 294-298.

5. Sinha R.K. Vermiculture revolution. The Technological Revival of Charles Darwin's Unheralded Soldiers of Mankind / R.K. Sinha, D. Valani // Nova Sci. Pub. Inc., 2011. – 328 p.

6. Mudziwapasi R.Potential synchronous detoxification and biological treatment of raw sewage in small scale vermifiltration using an epigeic earthworm, *Eisenia fetida/* R.Mudziwapasi, S.S. Mlambo, P.K. Kuipa, N.L. Chigu // Resources and Environment. – 2016. – Vol. 6(1). – P. 16–21.

7. Sinha R.K. Earthworms Nature's biofilter of wasrewaters on earth: An innovative study on vermifiltration of fruit juice industries wastewater./ R.K.Sinha, B.R.Soni, V.Chandran, U. Patel. // International J. of Environmental Sci. and Engineering Res. 2013, – 4 (1), – P 20-30.

8. Mudziwapasi R. Potential synchronous detoxification and biological treatment of raw sewage in small scale vermifiltration using an epigeic earthworm, *Eisenia fetida/* R. Mudziwapasi, S.S.Mlambo, P.K. Kuipa, N.L.Chigu, B. Utete // Resources and Environment. – 2016. – Vol. 6(1). – P. 16–21.

9. Titov Igor N., / Innovative technology wastewater treatment using method of the vermifiltration. Review / Igor N., Titov, Farzah Fawaz Salim Fatah, Vyacheslav M. Kan // Техногенно-екологічна безпека та цивільний захист Випуск 7, 2014. – С.137-142

10. Закон України «Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення» (Відомості Верховної Ради України (ВВР), 1994, № 27, ст.218)

11 Titov I.N. Polyfunctional enzyme biopreparation based on hexahistidine-containing organophosphorus hydrolase, acting against bacteriosis of plants/ I.N Titov, Farzah Fawaz Salim Fatah, N.P. Larionov // Yu.A.

Ovchinnikov bulletin of biotechnology and physical and chemical biology. – 2017. – Vol. 13. – No 4. – P. 9–13.
12 Sinha R.K. Sewage treatment by vermifiltration with synchronous treatment of sludge by earthworms: a low-cost sustainable technology over conventional systems with potential for decentralization / R.K. Sinha, E.G. Bharambe, E.U. Chaudhari // Ecologist – 2008 – 28 (4), – P.409–420
13 Jiang L. The use of microbial-earthworm ecofilters for wastewater treatment with special attention to influencing factors in performance: A review/ L. Jiang, Y. Liu, X. Hu, G. Zeng, H.Wang // Bioresource Technology. – 2016. – Vol. 200. – P. 999–1007.
14. Xing Meiyan Purification efficiency of small vermi-filters for domestic wastewater and their relation to the growth, reproduction and enzymatic activity of earth-worm / Meiyan Xing, Xiaowei Li and Jian Yang // Afri-can Journal of Biotechnology, November 2010 P. 369–383
15.Hughes R.J., Nair J., Mathew K., Ho G. Toxicity of domestic wastewater pH to key species within an innova-tive decentralised vermifiltration system/ R.J. Hughes, J. Nair, K. Mathew, G. Ho // Water Sci. Technol. – 2007. – Vol. 55(7). – P. 211–218.
16. Lui J. Effects of earthworms on the performance and microbial communities of excess sludge treatment process in vermifilter / J. Lui, Z. Lu, J. Yang, M. Xing, M. M. Guo // Bioresource Technology – 2012. – Vol. 117, – P. 214–221
17. Kumar, T., Evaluation of the vermifiltration process using natural ingredients for efficient wastewater treat-ment / T. Kumar, R., Bhargava, Prasad, KSH, V. Pruti, // Ecol. English – 2015. –Vol. 75. – P. 370–377.
18. Arora, S. Antimicrobial activity of the bacterial com-munity to remove pathogens during vermifiltration / S. Arora, A. Raipal, A. Kazmi // J. Environ. English – 2016. – Vol. 142(5). – P. 2493–2499

References (transliterated)

1. Titov Igor N., Earthworms: Scientific and Practical Basis of Vermitechnology. Monography / Igor N. Titov, Boguspaev Kenje-Karim, Sinha Rajiv K., Singh Sweta, Jumakhanov Bitore M. //
// Almaty. «Asylkitap» publishing house, 2022 – 440 p.
2.Furlong, W. T. Developing a Local Sanitation System Based on Vermifiltration: Tiger Toilet / W. T. Furlong, M. R. Gibson, Templeton, M. Taylad, // Water, Sanitation and Hygiene for Development, January 2015 – P.197–203
3.Tomar P. Urban wastewater treatment using vermi-biofiltration system. / P.Tomar, S.Suthar // Desalination, 2011. – Vol. 282, – P. 95–103
4.Hartenstein, R., Earthworms and trickling filters. / R. Hartenstein, D. L. Kaplan, E. F. Neuhauser. // J.Water Pollution Control Federation, 1984. – Vol.56, №3, – P. 294-298.
5. Sinha R.K. Vermiculture revolution. The Technological Revival of Charles Darwin's Unheralded Soldiers of Mankind / R.K. Sinha, D. Valani // Nova Sci. Pub. Inc., 2011. – 328 p.
6. Mudziwapasi R.Potential synchronous detoxification and biological treatment of raw sewage in small scale vermifiltration using an epigeic earthworm, *Eisenia fetida/* R.Mudziwapasi, S.S. Mlambo, P.K. Kuipa, N.L. Chigu // Resources and Environment. – 2016. – Vol. 6(1). – P. 16–21.
7. Sinha R.K. Earthworms Nature's biofilter of wasrewaters on earth: An innovative study on vermifiltration of fruit juice industries wastewater./ R.K.Sinha, B.R.Soni, V.Chandran, U. Patel. // International J. of Environmental Sci. and Engineering Res. 2013, – 4 (1), – P 20-30.
8. Mudziwapasi R. Potential synchronous detoxification and biological treatment of raw sewage in small scale vermifiltration using an epigeic earthworm, *Eisenia fetida/* R. Mudziwapasi, S.S.Mlambo, P.K. Kuipa, N.L.Chigu, B. Utete // Resources and Environment. – 2016. – Vol. 6(1). – P. 16–21.
9. Titov Igor N., / Innovative technology wastewater treatment using method of the vermifiltration. Review / Igor N., Titov, Farzah Fawaz Salim Fatah, Vyacheslav M. Kan // Tekhnohenno-ekolohichna bezpeka ta tsyvil′nyy zakhyst Vypusk 7, 2014. – S.137-142
10. Zakon Ukrayiny «Pro zabezpechennya sanitarnoho ta epidemichnoho blahopoluchchya naselennya» (Vidomosti Verkhovnoyi Rady Ukrayiny (VVR), 1994, № 27, st.218)
11 Titov I.N. Polyfunctional enzyme biopreparation based on hexahistidine-containing organophosphorus hydrolase, acting against bacteriosis of plants/ I.N Titov, Farzah Fawaz Salim Fatah, N.P. Larionov // Yu.A. Ovchinnikov bulletin of biotechnology and physical and chemical biology. – 2017. – Vol. 13. – No 4. – P. 9–13.
12 Sinha R.K. Sewage treatment by vermifiltration with synchronous treatment of sludge by earthworms: a low-cost sustainable technology over conventional systems with potential for decentralization / R.K. Sinha, E.G. Bharambe, E.U. Chaudhari // Ecologist – 2008 – 28 (4), – P.409–420
13 Jiang L. The use of microbial-earthworm ecofilters for wastewater treatment with special attention to influencing factors in performance: A review/ L. Jiang, Y. Liu, X. Hu, G. Zeng, H.Wang // Bioresource Technology. – 2016. – Vol. 200. – P. 999–1007.
14. Xing Meiyan Purification efficiency of small vermi-filters for domestic wastewater and their relation to the growth, reproduction and enzymatic activity of earth-worm / Meiyan Xing, Xiaowei Li and Jian Yang // Afri-can Journal of Biotechnology, November 2010 P. 369–383
15.Hughes R.J., Nair J., Mathew K., Ho G. Toxicity of domestic wastewater pH to key species within an innova-tive decentralised vermifiltration system/ R.J. Hughes, J. Nair, K. Mathew, G. Ho // Water Sci. Technol. – 2007. – Vol. 55(7). – P. 211–218.
16. Lui J. Effects of earthworms on the performance and microbial communities of excess sludge treatment process in vermifilter / J. Lui, Z. Lu, J. Yang, M. Xing, M. M. Guo // Bioresource Technology – 2012. – Vol. 117, – P. 214–221

17.Kumar, T., Evaluation of the vermifiltration process using natural ingredients for efficient wastewater treatment / T. Kumar, R., Bhargava, Prasad, KSH, V. Pruti, // Ecol. English – 2015. –Vol. 75. – P. 370–377.

18. Arora, S. Antimicrobial activity of the bacterial community to remove pathogens during vermifiltration / S. Arora, A. Raipal, A. Kazmi // J. Environ. English – 2016. – Vol. 142(5). – P. 2493–2499

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Зінченко Марія Георгіївна (Зинченко Мария Георгиевна, Zinchenko Mariya) кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", професор, кафедра хімічної техніки та промислової екології; м. Харків, Україна; ORCID: http://orcid.org/(0000-0001-7984-2881); e-mail: mazinchen999@gmail.com.

Гетта Оксана Сергіївна (Гетта Оксана Сергеевна, Hetta Oksana) Ph.D. Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", асистент, кафедра хімічної техніки та промислової екології; м. Харків, Україна; ORCID: http://orcid.org/(0000-0002-1762-6953); e-mail: oksanagetta21@gmail.com

УДК 544.014 doi: 1020998/20790821.2022.02.05

© *А. М. КОРОГОДСЬКА, Г. М ШАБАНОВА, Н. Б. ДЕВ'ЯТОВА, М. М. ВОЛОБУЄВ*

УТОЧНЕННЯ СУБСОЛІДУСНОЇ БУДОВИ ЧОТИРИКОМПОНЕНТНОЇ СИСТЕМИ $MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$ З УРАХУВАННЯМ СПОЛУКИ $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$

Наведені результати теоретичних розрахунків субсолідусної будови чотирикомпонентної системи $MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$ з урахуванням трикомпонентної сполуки $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$. Для встановлення стабільних конод у зазначеній системі застосовували термодинамічний та геометро-топологічний методи аналізів. При розбитті концентраційного тетраедра $MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$ на елементарні із залученням геометро-топологічного аналізу можна зробити однозначне замикання до елементарного тетраедру граней з інцидентними ребрами (коннодами) через загальну вершину. Застосування цього методу дозволяє мінімізувати кількість необхідних термодинамічних розрахунків. Тетраедрація системи $MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$ з урахуванням стабільних фаз обумовлена наявністю трьох «внутрішніх» конод, що проходять у тривимірному просторі концентраційного тетраедра: $Ca_6Al_4Cr_2O_{15} – MgO$; $MgCa_3Al_4O_{10} – CaCr_2O_4$, $CaCr_2O_4 – MgAl_2O_4$, що обумовлюють наявність 14 елементарних тетраедрів у субсолідусній області. Довжини конод та обсяги елементарних тетраедрів розраховані з урахуванням барицентричних координат та елементів евклідової геометрії. Фази, що входять до складу тетраедру з найбільшим відносним обсягом та найменшою асиметрією $CaCr_2O_4 – CaAl_2O_4 –MgAl_2O_4 – MgO$ (185,6 ‰ та 2,55 відповідно) мають найбільшу ймовірність існування в системі, що дозволить розробити стійку технологію створення композиційних матеріалів на основі кальцієвого алюмохромітного цементу, з periклазом як заповнювачем, без спеціальних прийомів дозування вихідних компонентів. При цьому у разі порушення технологічного процесу у складі неформованого матеріалу синтезуватиметься магнійалюмінатна шпинель, що не призведе до погіршення експлуатаційних характеристик композиту, що використовується. Слід зазначити, що елементарні тетраедри з високим ступенем асиметрії, що вимагають відповідної точності дозування при прогнозуванні фазового складу синтезованих композиційних матеріалів, розташовані в областях системи, що не є технологічно вигідними з точки зору отримання неформованих вогнетривів на основі спеціальних в'яжучих матеріалів, і становлять інтерес для матеріалознавців керамічної та вогнетривкої галузей.

Ключові слова: чотирикомпонентна система, субсолідус, конода, тетраедр, імовірність існування фази, цемент, заповнювач.

© *А. Н. КОРОГОДСКАЯ, Г. Н ШАБАНОВА, Н. Б. ДЕВЯТОВА, М. Н. ВОЛОБУЕВ*

УТОЧНЕНИЕ СУБСОЛИДУСНОГО СТРОЕНИЯ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$ С УЧЕТОМ СОЕДИНЕНИЯ $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$

Представлены результаты теоретических расчетов субсолидусного строения четырехкомпонентной системы $MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$ с учетом трехкомпонентного соединения $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$. Для установления стабильных коннод в данной системе применяли термодинамический и геометро-топологический методы анализа. При разбиении концентрационного тетраэдра $MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$ на элементарные с использованием геометро-топологического анализа можно выполнить однозначное замыкание в элементарный тетраэдр граней с инцидентными ребрами (коннодами) через общую вершину. Использование этого метода позволяет минимизировать количество необходимых термодинамических расчетов. Тетраэдрация системы $MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$ с учетом стабильных фаз обусловлена наличием трех «внутренних» коннод, проходящих в трехмерном пространстве концентрационного тетраэдра: $Ca_6Al_4Cr_2O_{15} – MgO$; $MgCa_3Al_4O_{10} – CaCr_2O_4$, $CaCr_2O_4 – MgAl_2O_4$, обусловливающих наличие 14 элементарных тетраэдров в субсолидусной области. Длины коннод и объемы элементарных тетраэдро рассчитаны с учетом барицентрических координат и элементов евклидовой геометрии. Фазы, входящие в состав тетраэдра с наибольшим относительным объемом и наименьшей асимметрией $CaCr_2O_4 – CaAl_2O_4 –MgAl_2O_4 – MgO$ (185,6 ‰ и 2,55 соответственно) имеют наибольшую вероятность существования в системе, что позволит разработать устойчивую технологию создания композиционных неформованных материалов на основе кальциевого алюмохромитного цемента с periклазом в качестве заполнителя без специальных приемов дозирования исходных компонентов. При этом, в случае нарушения технологического процесса в составе неформованного материала будет синтезироваться магнийалюминатная шпинель, что не приведет к ухудшению эксплуатационных характеристик используемого композита. Следует отметить, что элементарные тетраэдры с высокой степенью асимметрии, требующие соответствующей точности дозирования при прогнозировании фазового состава синтезированных композиционных материалов, расположены в областях системы, не являющихся технологически выгодными с точки зрения получения неформованных огнеупоров на основе специальных вяжущих материалов и представляют интерес для материаловедов керамический и огнеупорной отраслей.

Ключевые слова: четырехкомпонентная система, субсолидус, коннода, тетраэдр, вероятность существования фазы, цемент, заполнитель.

© *A. M. KOROHODSKA, H. M SHABANOVA, N. B. DEVIATOVA, M. M. VOLOBUEV*

REFINEMENT OF THE FOUR-COMPONENT SYSTEM $MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$ SUB-SOLIDUS STRUCTURE INCLUDING THE $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ COMPOUND

The results of theoretical calculations of the subsolidus structure of the four-component system $MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$ are presented, taking into account the three-component compound $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$. Thermodynamic and geometric topological analysis methods were used to establish stable conodes in the specified system. When dividing the concentration tetrahedron $MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$ into elementary ones with the involvement of a geometro-topological analysis, it is possible to make an unambiguous closure to the elementary tetrahedron of faces with incident edges (connodes) through a common vertex. The use of this method allows to minimize the number of necessary thermodynamic calculations. The tetrahedra of the $MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$ system, taking into account the stable phases, is caused by the presence of three "internal" conodes passing through the three-dimensional space of the concentration tetrahedron: $Ca_6Al_4Cr_2O_{15} – MgO$; $MgCa_3Al_4O_{10} – CaCr_2O_4$, $CaCr_2O_4 – MgAl_2O_4$, which determine the presence of 14 elementary tetrahedra in the subsolidus region. The lengths of conodes and volumes of elementary tetrahedra were calculated taking into account barycentric coordinates and elements of Euclidean geometry. The phases included in the composition of the tetrahedron with the largest relative volume and the smallest asymmetry $CaCr_2O_4 – CaAl_2O_4 –MgAl_2O_4 – MgO$ (185.6 ‰ and 2.55, respectively) have the highest probability of existence in the system, which will allow the development of a sustainable technology for creating composite materials based on calcium aluminochromite cement, with periclase as an aggregate, without special techniques dosage of initial components. At the same time, in the event of a violation of the technological process, magnesium aluminate spinel will be synthesized in the composition of the unformed material, which will not lead to deterioration of the performance characteristics of the composite used. It should be noted that elementary tetrahedra with a high degree of asymmetry, which require appropriate dosage accuracy when predicting the phase composition of synthesized composite materials, are located in areas of the system that are not technologically advantageous from the point of view of obtaining unformed refractories based on special binder materials, and are interest for materials scientists in the ceramic and refractory industries.

Key words: four-component system, subsolidus, cone, tetrahedron, phase existence probability, cement, aggregate

© А. М. Корогодська, Г. М Шабанова, Н. Б. Дев'ятова, М. М. Волобуєв, 2022

Вступ. Одним з напрямків, що найбільш активно розвиваються у галузі створення неформованих вогнетривів, є використання матеріалів на основі шпінелей ($MgAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$). Присутність шпінелей значно підвищує шлако- та металостійкість неформованого вогнетривкого матеріалу. Використання таких матеріалів дозволяє не тільки підвищити ефективність виплавки сталі в традиційних агрегатах, але й забезпечує впровадження прогресивних технологічних прийомів позапічної обробки стали. Нові області застосування шпінельних неформованих матеріалів та інтенсифікація технологічних процесів у металургії визначають пошук технологічних рішень, які дозволяють отримувати вогнетривкі бетони, набивні та торкрет-маси для експлуатації в умовах одночасного впливу високих температур, металевих та шлакових розплавів, підвищених механічних навантажень [1, 2].

Дослідження та промислові випробування показали, що ні бетони на основі корунду, ні бетони на основі шпинелі $MgAl_2O_4$ не мають необхідної стійкості до просочення шлаками, багатими на оксид кальцію [3]. Тільки поєднання корунду з добавкою MgO, яка утворює шпінель безпосередньо у футеруванні, показує вищі результати. [4]. Причиною підвищеної стійкості до роз'їдання шлаком можна пояснити різною швидкістю взаємодії CaO (шлаку) з корундом та шпінеллю [5]. З останньою процес взаємодії протікає повільніше, а при температурі вище 1500 ºС найбільш інтенсивно йде реакція між CaO та Al_2O_3 з утворенням алюмінатів кальцію та зокрема $CaAl_{12}O_{19}$.

Загальна хімічна формула мінералів групи шпінелі AB_2O_4, де А – двовалентні елементи, наприклад, магній, залізо, нікель, марганець або цинк; В – тривалентні метали, такі як алюміній, залізо, хром чи марганець. Характерною особливістю мінералів цього класу є здатність утворювати тверді розчини заміщення, в яких значна частка одного або обох складових компонентів може бути заміщена іншими сполуками цього класу без істотних змін параметрів кристалічної решітки. Катіони магнію та алюмінію можуть заміщатися близькими за розмірами катіонами інших металів, зберігаючи при цьому електрохімічну рівновагу. Тим самим сполуки групи шпінелі можуть утворювати широкий діапазон твердих розчинів. Крім того, при підвищенні температури область утворення твердих розчинів зі шпінельною фазою розширюється, особливо в напрямку збільшення вмісту глинозему або його структурних аналогів [6].

Таким чином, актуальною є розробка неформованих вогнетривких матеріалів на основі алюмінатів лужноземельних елементів зі структурою шпінелі, в яких алюміній частково або повністю замінений на сполуки хрому (III), що дозволить надати отриманим матеріалам високу міцність, вогнетривкість, стійкість до впливу розплавлених металів термостійкість.

Аналіз попередніх досліджень. Основою для розробки таких матеріалів є система MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3. Чотирикомпонентна система MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3 досить докладно описана автором [7]. При розбитті даної системи не враховано утворення трикомпонентних сполук $MgCa_3Al_4O_{10}$ в системі MgO – CaO – Al_2O_3 та $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ в системі CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3, що необхідно при розробці складів неформованих композиційних матеріалів на основі кальцієвого алюмохромітного або шпінельного кальційалюмінатного цементів з використанням периклазу, магнійалюмінатної або магнійхромової шпинелів як заповнювачів. Це дозволить прогнозувати їх фізико-механічні та технічні властивості, а також поведінку в умовах служби.

Проведені раніше дослідження потрійних підсистем [8, 9], що складають чотирикомпонентну систему, дозволило провести їх тріангуляцію, з урахуванням усіх стабільних фаз при температурі 1500 К, та визначити геометро-топологічні характеристики фаз підсистем. Завершення вивчення будови трикомпонентних систем в області субсолідуса дозволило перейти до досліджень субсолідусної будови чотирикомпонентної системи MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3.

Методи аналізу. Для встановлення стабільних конод у зазначеній системі застосовували термодинамічний та геометро-топологічний методи аналізів. При розбитті концентраційного тетраедра MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3 на елементарні із залученням геометро-топологічного аналізу можна зробити однозначне замикання до елементарного тетраедру граней з інцидентними ребрами (коннодами) через загальну вершину. Застосування цього методу дозволяє мінімізувати кількість необхідних термодинамічних розрахунків [10].

Результати та обговорення. Об'єднання триангульованих трикомпонентних підсистем MgO – CaO – Al_2O_3, MgO – CaO – Cr_2O_3, CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3 та MgO – Al_2O_3 – Cr_2O_3 в концентраційний тетраедр системи MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3 дозволяє приступити до її тетраедрації.

Так як у досліджуваній чотирикомпонентній системі відсутні четверні оксидні фази, то тетраедрацію починати доцільно від вершини CaO.

Наявність в елементарному трикутнику $CaCr_2O_4$ – $Ca_3Al_2O_6$ – $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ трикомпонентної сполуки $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ однозначно замикає з геометро-топологічних міркувань внутрішню конноду $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ – MgO, що обумовлює існування наступних елементарних тетраедрів:

1. CaO – $CaCr_2O_4$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ –MgO;
2. CaO – $Ca_3Al_2O_6$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ – MgO;
3. $CaCr_2O_4$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ – $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ – MgO;
4. $Ca_3Al_2O_6$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ – $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ – MgO.

Подальша тетраедрація обумовлюється геометро-топологічним замиканням внутрішньої

коноди $MgCa_3Al_4O_{10}$ – $CaCr_2O_4$ та утворенням елементарних тетраедрів:

5. $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ – $MgCa_3Al_4O_{10}$ – $CaCr_2O_4$ – MgO;
6. $MgCa_3Al_4O_{10}$ – $CaAl_2O_4$ – $CaCr_2O_4$ – MgO;
7. $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ – $MgCa_3Al_4O_{10}$ – $CaAl_2O_4$ – $CaCr_2O_4$.

Твердофазні взаємодії у системі MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3 описуються оборотною реакцією:

$$CaCr_2O_4 + MgAl_2O_4 = CaAl_2O_4 + MgCr_2O_4.$$

Вихідні термодинамічні дані сполук, які складають дану реакцію є загальновідомими та наведені у [11]. Результати розрахунку зміни вільної енергії Гіббса від температури представлені на рис. 1.

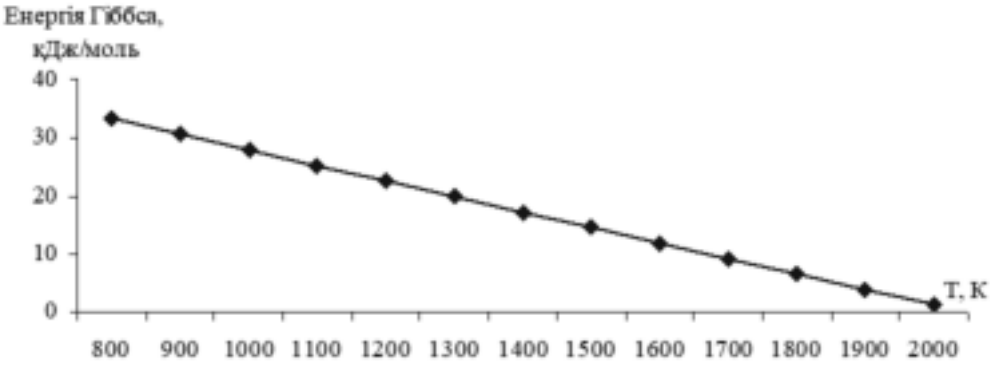


Рис. 1. Зміна величини енергії Гіббса від температури для досліджуваної реакції

В результаті проведених термодинамічних розрахунків реакції (рис. 1) встановлено, що в системі внаслідок існування кіноди $CaCr_2O_4$ – $MgAl_2O_4$ виділяються такі елементарні тетраедри, що завершують тетраедрацію системи MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3:

8. $CaCr_2O_4$ – $MgCr_2O_4$ – Cr_2O_3 – $MgAl_2O_4$;
9. $CaCr_2O_4$ – $MgCr_2O_4$ – $MgAl_2O_4$ – MgO;
10. $CaCr_2O_4$ – $CaAl_2O_4$ –$MgAl_2O_4$ – MgO;
11. $CaAl_2O_4$ – $MgAl_2O_4$ – $CaCr_2O_4$ – $CaAl_4O_7$;
12. $CaAl_4O_7$ – $CaCr_2O_4$ – $CaAl_{12}O_{19}$ – $MgAl_2O_4$;
13. $CaCr_2O_4$ – $CaAl_{12}O_{19}$ – $MgAl_2O_4$ – Cr_2O_3;
14. $CaAl_{12}O_{19}$ – Cr_2O_3 – $MgAl_2O_4$ – Al_2O_3.

Тетраедрація системи MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3 з урахуванням стабільних фаз представлена на рис. 2. Таким чином, для розбиття концентраційного тетраедра на елементарні було встановлено три «внутрішні» коноди, що проходять у тривимірному просторі концентраційного тетраедра: $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ – MgO; $MgCa_3Al_4O_{10}$ – $CaCr_2O_4$, $CaCr_2O_4$ – $MgAl_2O_4$, що обумовлюють наявність 14 елементарних тетраедрів у субсолідусній області.

Довжини конод та обсяги елементарних тетраедрів розраховані з урахуванням барицентричних координат та елементів евклідової геометрії, результати розрахунків представлені в табл. 1, 2, 3.

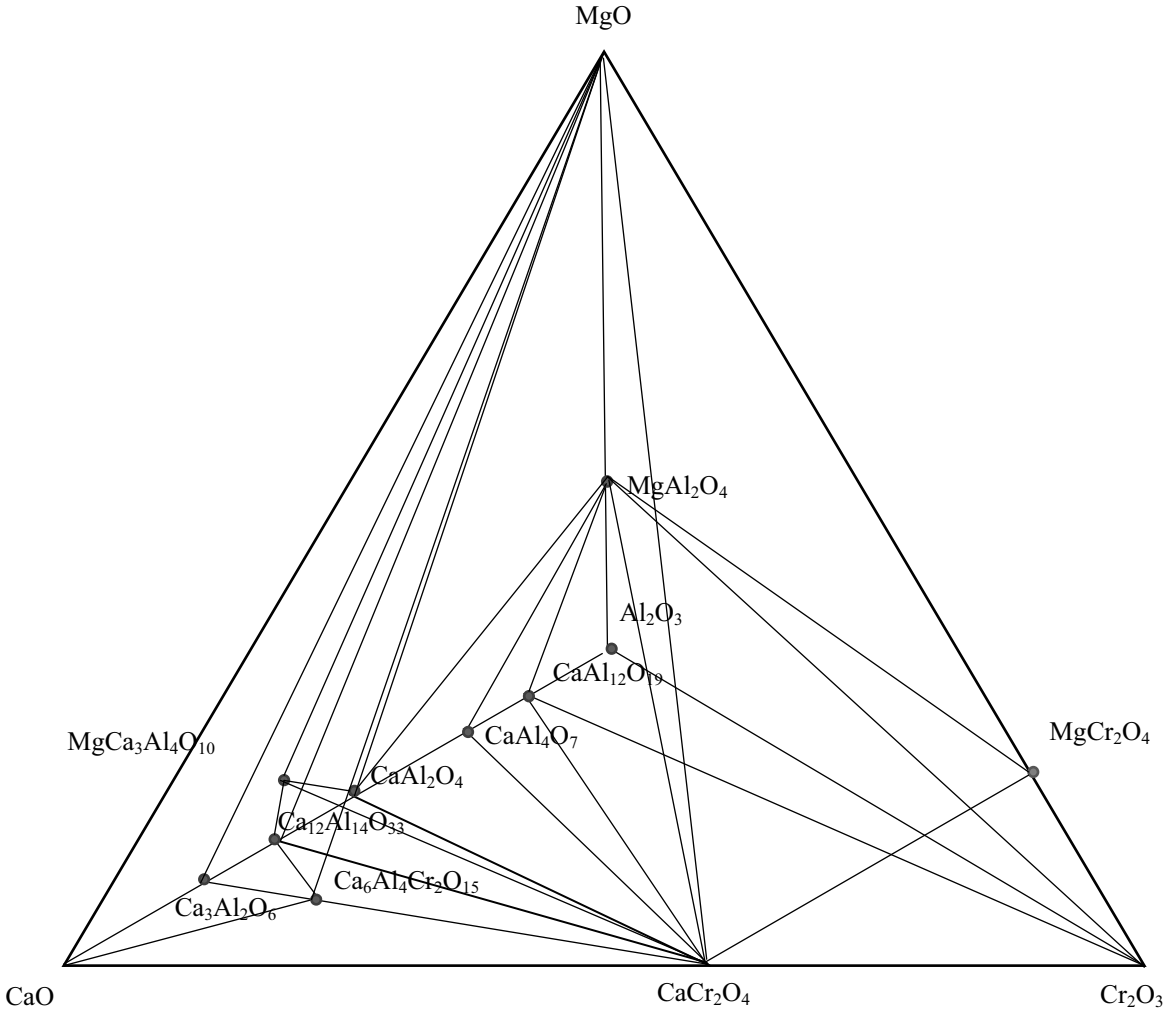


Рис. 2. Тетраедрація системи MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3 з урахуванням стабільних фаз

Таблиця 1 – Характеристика конод системи MgO – CaO – Al2O3 – Cr2O3

Фаза	Співіснуючі фази та довжини конод,
MgO	CaO (1000,0); $CaCr_2O_4$ (896,2); $MgCr_2O_4$ (790,4); $MgAl_2O_4$ (716,7); $CaAl_2O_4$ (838,1); $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (866,1);$Ca_3Al_2O_6$ (873,8); $MgCa_3Al_4O_{10}$ (782,6); $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ (827,9)
CaO	MgO (1000,0); $CaCr_2O_4$ (730,5); $Ca_3Al_2O_6$ (375,4); $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ (446,672)
Al_2O_3	$MgAl_2O_4$ (283,3); $CaAl_{12}O_{19}$ (84,0); Cr_2O_3 (1000,0)
Cr_2O_3	$MgCr_2O_4$ (209,6); $MgAl_2O_4$ (892,7); $CaCr_2O_4$ (269,5); Al_2O_3 (1000,0); $CaAl_{12}O_{19}$ (960,8)
$CaCr_2O_4$	CaO (730,5); MgO (896,2); $MgCr_2O_4$ (245,1); Cr_2O_3 (269,5); $MgAl_2O_4$ (774,7); $CaAl_{12}O_{19}$ (838,8); $CaAl_4O_7$ (758,8); $CaAl_2O_4$ (691,8); $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (650,1); $MgCa_3Al_4O_{10}$ (635,1); $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ (443,3),
$MgCr_2O_4$	MgO (790,4); Cr_2O_3 (209,6); $CaCr_2O_4$ (245,1); $MgAl_2O_4$ (756,3)
$MgAl_2O_4$	MgO (716,7); $MgCr_2O_4$ (774,7); Cr_2O_3 (892,7); $CaCr_2O_4$ (756,3); $CaAl_{12}O_{19}$ (252,0); $CaAl_4O_7$ (256,3); $CaAl_2O_4$ (352,0)
$CaAl_{12}O_{19}$	Al_2O_3 (84,0); $MgAl_2O_4$ (252,0); Cr_2O_3 (960,8); $CaCr_2O_4$ (838,8); $CaAl_4O_7$ (131,7)
$CaAl_4O_7$	$CaAl_{12}O_{19}$ (131,7); $MgAl_2O_4$ (256,3); $CaCr_2O_4$ (758,8); $CaAl_2O_4$ (139,1)
$CaAl_2O_4$	$CaAl_4O_7$ (139,1); $MgAl_2O_4$ (352,0); MgO (838,1); $CaCr_2O_4$ (691,8); $MgCa_3Al_4O_{10}$ (132,5); $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (130,5)
$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	$CaAl_2O_4$ (130,5); $MgCa_3Al_4O_{10}$ (88,9); MgO (866,1); $CaCr_2O_4$ (656,1); $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ (219,9); $Ca_3Al_2O_6$ (139,3)
$Ca_3Al_2O_6$	Ca12Al14O33 (139,3); Ca6Al4Cr2O15 (191,2); MgO (873,8); CaO (375,4)
$MgCa_3Al_4O_{10}$	MgO (782,6); $CaAl_2O_4$ (132,5); $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (139,3); $CaCr_2O_4$ (635,1)
$Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	$Ca_3Al_2O_6$ (191,2); $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (219,9); $CaCr_2O_4$ (444,3); MgO (827,9)

Таблиця 2 – Характеристика елементарних тетраедрів системи $MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$

№ п/п	Елементарний тетраедр	Обсяг, ‰	Ступінь асиметрії L_{max}/L_{min}
1	$MgO – CaO – CaCr_2O_4 – Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	215,13	2,26
2	$MgO – CaO – Ca_6Al_4Cr_2O_15 – Ca_3Al_2O_6$	82,84	5,23
3	$CaCr_2O_4 – Ca_6Al_4Cr_2O_{15} – Ca_{12}Al_{14}O_{33} – MgO$	47,88	1,95
4	$Ca_3Al_2O_6 – Ca_6Al_4Cr_2O_{15} – Ca_{12}Al_{14}O_{33} – MgO$	30,14	6,27
5	$Ca_{12}Al_{14}O_{33} – MgCa_3Al_4O_{10} – CaCr_2O_4 – MgO$	21,91	10,08
6	$MgCa_3Al_4O_{10} – CaAl_2O_4 – CaCr_2O_4 – MgO$	64,11	6,76
7	$Ca_{12}Al_{14}O_{33} – MgCa_3Al_4O_{10} – CaAl_2O_4 – CaCr_2O_4$	9,31	7,78
8	$CaCr_2O_4 – MgCr_2O_4 – Cr_2O_3 – MgAl_2O_4$	40,47	4,28
9	$CaCr_2O_4 – MgCr_2O_4 – MgAl_2O_4 – MgO$	152,67	3,66
10	$CaCr_2O_4 – CaAl_2O_4 – MgAl_2O_4 – MgO$	185,76	2,55
11	$CaAl_2O_4 – MgAl_2O_4 – CaCr_2O_4 – CaAl_4O_7$	28,79	5,46
12	$CaAl_4O_7 – CaCr_2O_4 – CaAl_{12}O_{19} – MgAl_2O_4$	27,25	6,37
13	$CaCr_2O_4 – CaAl_{12}O_{19} – MgAl_2O_4 – Cr_2O_3$	69,94	3,81
14	$CaAl_{12}O_{19} – Cr_2O_3 – MgAl_2O_4 – Al_2O_3$	23,80	11,91
	Сума Max Min	1000,000 215,13 9,31	- 11,91 1,95

Таблиця 3 – Геометро – топологічна характеристика фаз системи $MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$

№ п/п	Сполука	Кількість співіснуючих фаз	Кількість тетраедрів у яких існує	Обсяг існування V_i, ваг. ‰	Ймовірність існування, ω_i
1	MgO	9	8	800,44	0,2001
2	CaO	4	2	297,97	0,0745
3	Al_2O_3	3	1	23,80	0,0060
4	Cr_2O_3	5	3	134,21	0,0336
5	$CaCr_2O_4$	11	11	863,22	0,2158
6	$MgCr_2O_4$	4	2	193,14	0,0483
7	$MgAl_2O_4$	7	7	528,68	0,1322
8	$CaAl_{12}O_{19}$	5	3	120,99	0,0302
9	$CaAl_4O_7$	4	2	56,04	0,0140
10	$CaAl_2O_4$	6	4	287,97	0,0720
11	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	6	4	109,24	0,0273
12	$Ca_3Al_2O_6$	4	2	112,98	0,0282
13	$MgCa_3Al_4O_{10}$	4	3	95,33	0,0238
14	$Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	4	4	375,99	0,0940
	Сума Max Min			4000,00 863,22 23,80	1,0000 0,2158 0,0060

Для вивчення взаємозв'язку елементарних тетраедрів побудовано топологічний граф (рис. 3), у якому за формулою Ейлера [7] було розраховано число ребер, що дорівнює 15.

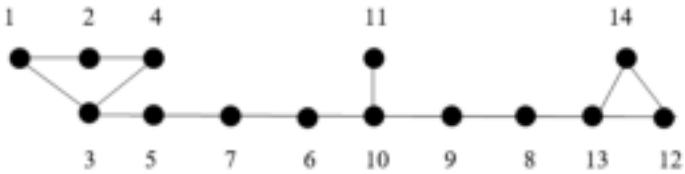


Рис. 3. Топологічний граф взаємозв’язку елементарних тетраедрів системи $MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$

У системі є 3 комбінації фаз по 3, які не є сполученнями трикомпонентних систем, що входять до складу чотирикомпонентної системи $MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$. У системі немає «вставних» тетраедрів,

у яких жодна з граней не виходить на поверхню концентраційного тетраедру MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3. На графі є одна висяча точка, що відповідає елементарному тетраедру № 11, яка має три з чотирьох граней, які виходять на поверхню концентраційного тетраедра системи. Граф – плаский, без «хибних» перетинів ребер.

Як видно з поданих результатів (табл. 1, 2, 3), найбільші відносні обсяги мають тетраедри MgO – CaO – $CaCr_2O_4$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$, $CaCr_2O_4$ – $CaAl_2O_4$ – $MgAl_2O_4$ – MgO, $CaCr_2O_4$ – $MgCr_2O_4$ – $MgAl_2O_4$ – MgO, MgO – CaO – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$– $Ca_3Al_2O_6$ (215,13; 185,76; 152,76; 82,84 ‰ відповідно). Однак найменший ступінь асиметрії мають тетраедри $CaCr_2O_4$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ – $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ – MgO; MgO – CaO – $CaCr_2O_4$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ та $CaCr_2O_4$ – $CaAl_2O_4$ – $MgAl_2O_4$ – MgO (1,95; 2,26 та 2,55 відн.од. відповідно.

Якщо порівнювати будову чотирикомпонентної системи MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3 з результатами попередніх досліджень, то випливає, що перебудова системи відбувається в області існування потрійної сполуки $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$. Це вимагає перерахунку значень евтектичних температур у потрійних перерізах тетраедрів, які містять дану трикомпонентну сполуку. Вихідні дані для такого розрахунку наведені у табл. 4.

Таблиця 4 – Вихідні дані для розрахунку температур і складів евтектик полікомпонентних перерізів MgO – CaO – $CaCr_2O_4$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$, MgO – CaO – $CaCr_2O_4$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ системи MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3

Сполука	Температура,		Кількість атомів в сполуці, N	Літературні данні
	К	°С		
$Ca_3Al_2O_6$	1808	1535	11	12
$Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1914	1641	27	13
CaO	2585	2312	2	11
$CaCr_2O_4$	2443	2170	7	14, 15
MgO	3048	2775	2	11

Характеристики евтектичних точок досліджуваного чотирикомпонентного перерізу MgO – CaO – $CaCr_2O_4$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ системи MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3 наведені у табл. 5 та на рис. 4.

Таблиця 5 – Характеристики евтектичних точок чотирикомпонентного перерізу MgO – CaO – $CaCr_2O_4$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ системи MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3

№ п/п	Переріз	$T_{пл}$,		Склад евтектики, мол. %			
		К	°С	X_1	X_2	X_3	X_4
1	MgO – CaO	2190	1917	45,68	54,33	-	
2	MgO – $CaCr_2O_4$	2233	1960	48,2	51,8	-	
3	CaO – $CaCr_2O_4$	2195	1922	54,65	45,34		
4	MgO – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1890	1617	29,35	70,65		
5	CaO – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1883	1610	35,52	64,48		
6	$CaCr_2O_4$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1904	1631	13,76	86,24	-	-
7	MgO – CaO – $CaCr_2O_4$	2006	1733	35,41	42,79	21,8	-
8	MgO – CaO – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1850	1577	27,36	33,61	39,02	-
9	$CaCr_2O4$ – CaO – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1871	1598	11,74	34,8	53,46	-
10	MgO– $CaCr_2O_4$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1877	1604	12,14	28,74	59,12	-
11	MgO – CaO – $CaCr_2O_4$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1834	1561	26,61	32,74	9,79	30,85

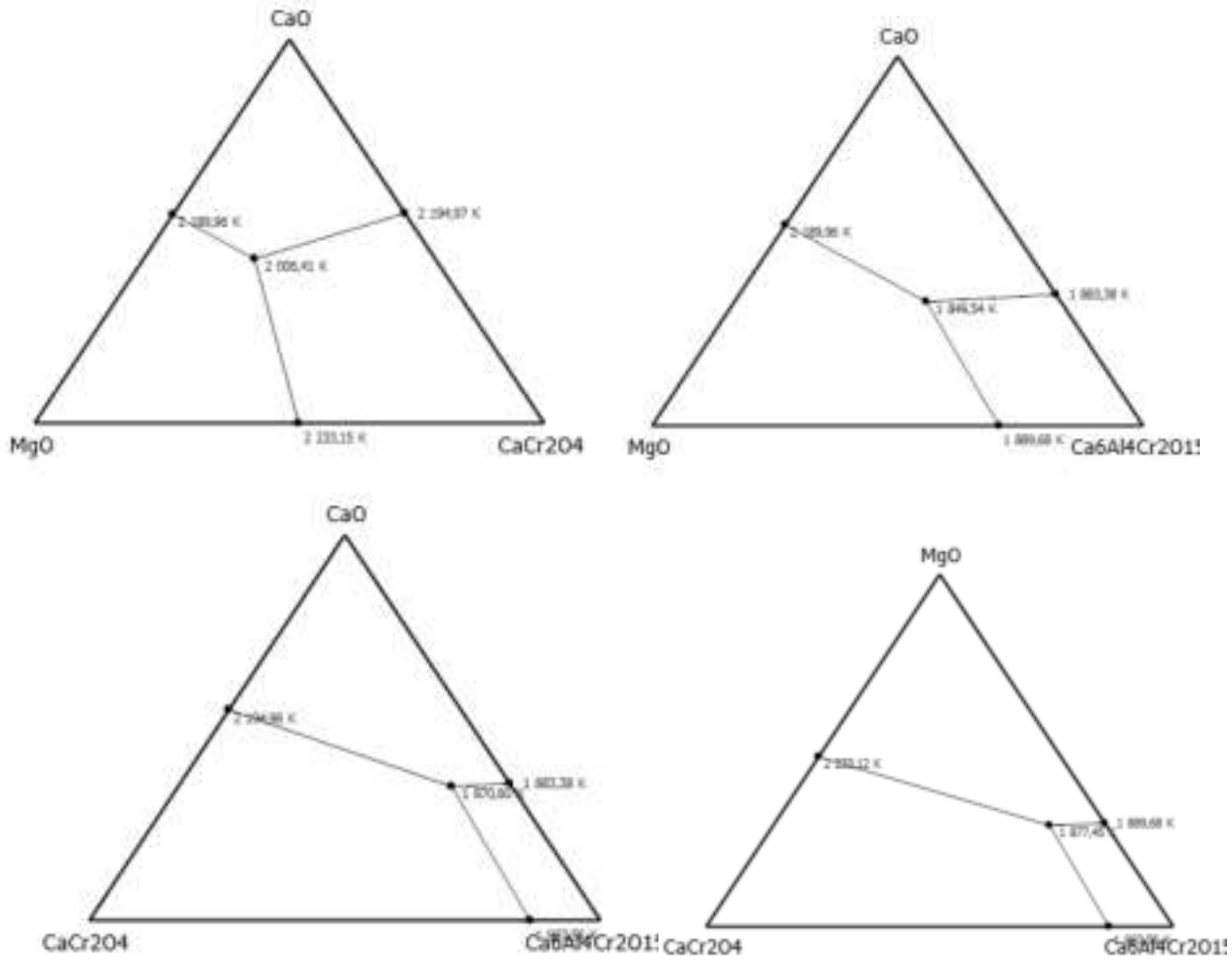


Рис. 4. Евтектичні точки потрійних підсистем перерізу MgO – CaO – $CaCr_2O_4$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$

Аналіз отриманих результатів показує, що всі композиції бінарних, потрійних та чотирикомпонентного перерізів можуть бути використані при температурах понад 1500 ºС.

Характеристики евтектичних точок досліджуваного чотирикомпонентного перерізу MgO – CaO – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$– $Ca_3Al_2O_6$ системи MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3 наведені в табл. 6 та на рис. 5.

Таблиця 6 – Характеристики евтектичних точок чотирикомпонентного перерізу MgO – CaO – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$– $Ca_3Al_2O_6$ системи MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3

№ п/п	Переріз	$T_{пл}$,		Склад евтектики, мол. %			
		K	°C	X_1	X_2	X_3	X_4
1	MgO – CaO	2190	1917	45,68	54,33	-	
2	$Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$– $Ca_3Al_2O_6$	1784	1511	13,92	86,08	-	
3	MgO – $Ca_3Al_2O_6$	1765	1492	23,38	76,62		
4	MgO – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1890	1617	29,35	70,65		
5	CaO – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1883	1610	35,52	64,48		
6	CaO – $Ca_3Al_2O_6$	1755	1482	28,43	71,56		
7	$Ca_6Al_4Cr_2O_15$– $Ca_3Al_2O_6$	1784	1511	13,92	86,08	-	-
8	MgO – CaO –$Ca_3Al_2O_6$	1709	1436	26,08	20,89	53,02	-
9	CaO – MgO – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1850	1577	33,61	27,36	39,03	-
10	CaO – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ – $Ca_3Al_2O_6$	1741	1468	27,71	6,83	65,46	-
11	MgO –$Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$– $Ca_3Al_2O_6$	1750	1477	22,68	7,95	69,37	-
12	MgO – CaO – $Ca_3Al_2O_6$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1702	1429	20,55	25,69	50,31	3,45

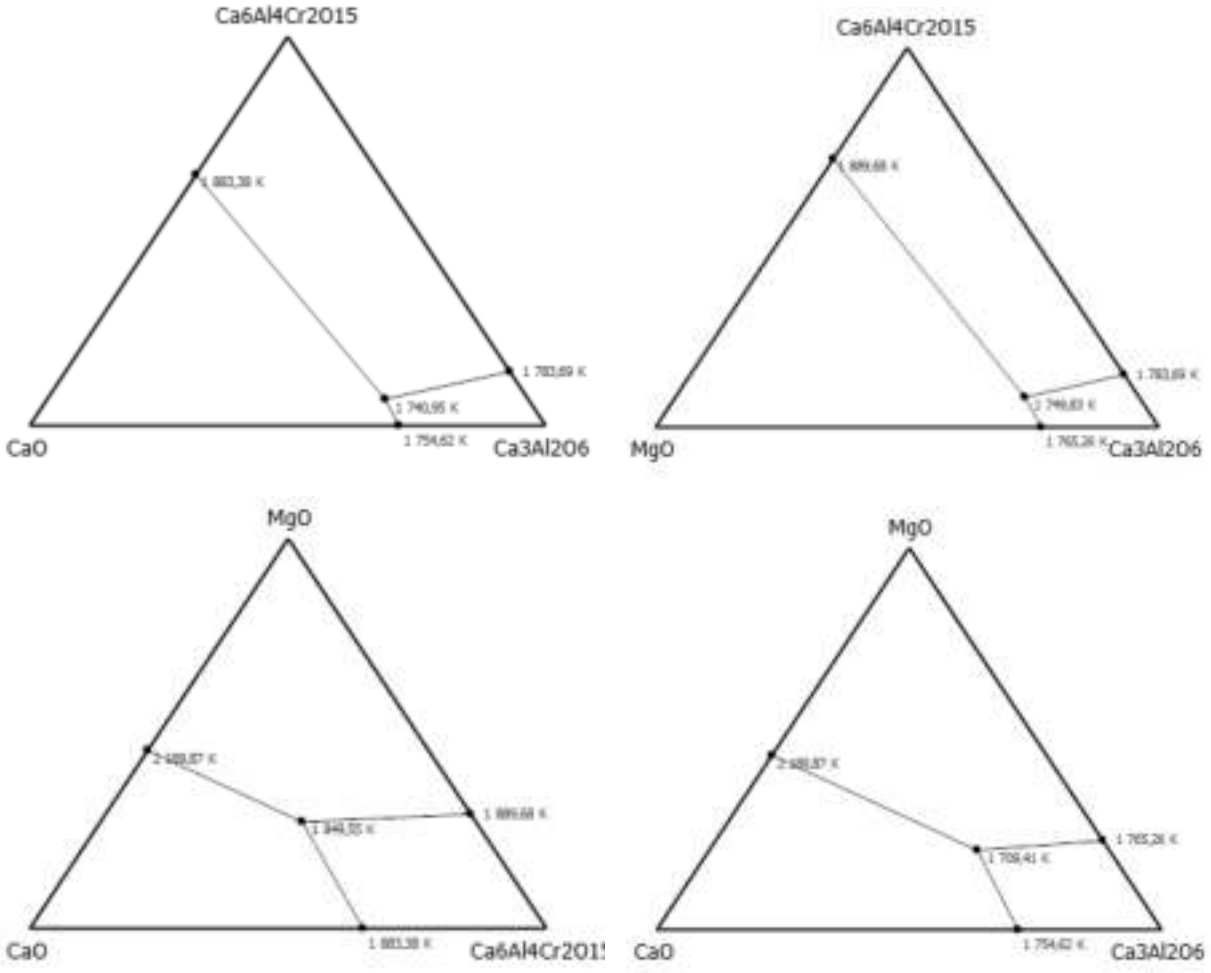


Рис. 5. Евтектичні точки потрійних підсистем перерізу MgO – CaO – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$– $Ca_3Al_2O_6$

Аналіз отриманих результатів показує, що всі композиції бінарних, потрійних та чотирикомпонентного перерізів можуть бути використані при температурах понад 1400 ºС.

Висновок. За результатами проведених теоретичних розрахунків та досліджень встановлено, що фази, які входять до складу тетраедрів $CaCr_2O_4$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ – $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ – MgO; MgO – CaO – $CaCr_2O_4$ – $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ та $CaCr_2O_4$ – $CaAl_2O_4$ – $MgAl_2O_4$ – MgO, мають найбільшу ймовірність існування в системі MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3, що дозволить розробити стійку технологію створення композиційних матеріалів на основі кальцієвого алюмохромітного цементу, з периклазом як заповнювачем, без спеціальних прийомів. дозування вихідних компонентів. При цьому у разі порушення технологічного процесу у складі неформованого матеріалу синтезуватиметься магнійалюмінатна шпинель, що не призведе до погіршення експлуатаційних характеристик композиту, що використовується. Слід зазначити, що елементарні тетраедри з високим ступенем асиметрії, що вимагають відповідної точності дозування при прогнозуванні фазового складу синтезованих композиційних матеріалів, розташовані в областях системи, що не є технологічно вигідними з точки зору отримання неформованих вогнетривів на основі спеціальних в'яжучих матеріалів, і становлять інтерес для матеріалознавців керамічної та вогнетривкої галузей.

Список літератури

1. Subir B., Debasish S. *Introduction to Refractories for Iron- and Steelmaking*. Berlin, Springer Int. Publ., 2020. 447 p.

2. Vert T., Smith J.D. *Refractory Material Selection for Steelmaking*. London, Wiley & Sons, 2016. 390 p.

3. Korgul P., Wilson D.R., Lee W.E. Microstructural Analysis of Corroded Alumina – Spinel Castables Refractories. *J. Euro Ceram. Soc*. 1997. Vol. 17. Pp. 77-84.

4. Sakaguchi N., Maeda Sh. Improvement of Steel Ladle Refractories under High Production. *UNITECR*. 2005. Pp. 385-389.

5. Yilmaz S. Corrosion of high alumina spinel castables by steel ladle slag. *Ironmaking and Steelmaking*. 2006. Vol. 33, №2. Pp. 151-156.

6. Somnath S., Paromita D., Kausik D., Himanshu Sh.T. Magnesium Aluminate Spinel: Structure, Properties, Synthesis and Applications. *Transact. Indian Ceram. Soc*. 2020. Vol. 81, No 3. Pp. 97-120.

7. Бережной А.С. *Многокомпонентные системы окислов*. Киев, Наукова думка, 1970. 544 с.

8. Deviatova N. B., Shabanova G. N., Korohodska A. N. Refinement of the subsolidus structure of the four-component system $Fe_2O_3 – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$. *Voprosy khimii I khimicheskoi tekhnologii*. 2019. № 2. Pp. 144-149.

9. Логвинков С.М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики. Харьков, ХНЭУ, 2013. 250 с.

10. Тарнопольская Р.А. Применение геометрического метода к изучению многокомпонентных систем. *Сб. научн. трудов УкрНИИогнеупоров*. 1967. Вып. 10. С. 3-14.

11. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. *Термодинамика силикатов*. Москва, Стройиздат, 1986. 408 с.

12. Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Миргород О.В., Дейнека В.В., Цапко Н.С. *Кальцийбариевые оксидные системы и вяжущие материалы на основе их композиций*. Харьков, ТОВ «Планета – Прінт», 2014. 273 с.

13. Kaiser A., Sommer E. The System CaO – «$CaCr_2O_4$» – «$CaAl_2O_4$» in Air and Under Mildly Reducing Conditions. *J. Amer. Ceram. Soc*. 1992. Vol. 75, No 6. Pp. 1463-1471.

14. Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов А.В. *Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: Структура и свойства*. Москва, Стройиздат, 1994. 584 с.

15. Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Ткачева З.И., Гуренко И.В., Роженко А.Ю., Иващенко М.Ю. Термодинамическая база данных соединений типа $RO·Cr_2O_3$ (R – Mg, Ca, Sr, Ba). *Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного»*. 2007. № 107. С. 147-155.

References

1. Subir B., Debasish S. *Introduction to Refractories for Iron- and Steelmaking*. Berlin, Springer Int. Publ., 2020. 447 p.

2. Vert T., Smith J.D. *Refractory Material Selection for Steelmaking*. London, Wiley & Sons, 2016. 390 p.

3. Korgul P., Wilson D.R., Lee W.E. Microstructural Analysis of Corroded Alumina – Spinel Castables Refractories. *J. Euro Ceram. Soc*. 1997. Vol. 17. Pp. 77-84.

4. Sakaguchi N., Maeda Sh. Improvement of Steel Ladle Refractories under High Production. *UNITECR*. 2005. Pp. 385-389.

5. Yilmaz S. Corrosion of high alumina spinel castables by steel ladle slag. *Ironmaking and Steelmaking*. 2006. Vol. 33, №2. Pp. 151-156.

6. Somnath S., Paromita D., Kausik D., Himanshu Sh.T. Magnesium Aluminate Spinel: Structure, Properties, Synthesis and Applications. *Transact. Indian Ceram. Soc*. 2020. Vol. 81, No 3. Pp. 97-120.

7. Berezhnoy A.S. *Mnogokomponentnye sistemy okislov* [Multicomponent oxide systems]. Kiev: Naukova Dumka [Scientific thought], 1970. 544 p.

8. Deviatova N. B., Shabanova G. N., Korohodska A. N. Refinement of the subsolidus structure of the four-component system $Fe_2O_3 – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$. *Voprosy khimii I khimicheskoi tekhnologii*. 2019. № 2. Pp. 144-149.

9. Logvinkov S.M. *Tverdofaznyye reaktsii obmena v tekhnologii keramiki* [Solid state exchange reactions in ceramics technology]. Kharkov, KhNEU Publ., 2013. 250 p.

10. Tarnopol’skaya R.A. Primeneniye geometricheskogo metoda k izucheniyu mnogokomponentnykh sistem [Application of the geometric method to the study of multicomponent systems]. *Sbornik nauchn. trudov UkrNIIogneuporov* [Collection of scientific Proceedings of the UkrSRIR]. 1967. Vol. 10. Pp. 3-14.

11. Babushkin V.I., Matveev G.M., Mchedlov-Petrosyan O.P. *Termodinamika silikatov* [Thermodynamics of silicates]. Moskva: Stroyizdat [Construction Publishing House], 1986. 408 p.

12. Korogodskaya A.N., Shabanova G.N., Mirgorod O.V., Deyneka V.V., Tsapko N.S. *Kal'tsiybarievye oksidnye sistemy i vyazhushchie materialy na osnove ikh kompozitsiy* [Calcium barium oxide systems and binders based on their compositions]. Khar'kov: Planeta – Print LLC, 2014. 273 p.

13. Kaiser A., Sommer E. The System CaO – «$CaCr_2O_4$» – «$CaAl_2O_4$» in Air and Under Mildly Reducing Conditions. *J. Amer. Ceram. Soc*. 1992. Vol. 75, No 6. Pp. 1463-1471.

14. Gorshkov V.S., Savel'ev V.G., Abakumov A.V. *Vyazhushchie, keramika i steklokristallicheskie materialy: Struktura i svoystva: Spravochnoe posobie* [Binders, Ceramics, and Glass-Crystalline Materials: Structure and Properties: A Reference Guide]. Moskva: Stroyizdat [Construction Publishing House], 1994. 584 p.

15. Korohodska A.N., Shabanova G.N., Tkacheva Z.I., Hurenko I.V., Rozhenko A.Yu., Ivaschenko M.Yu. Termodinamicheskaya baza dannykh soyedineniy tipa $RO·Cr_2O_3$ (R – Mg, Ca, Sr, Ba) [Thermodynamic database of $RO·Cr_2O_3$ (R – Mg, Ca, Sr, Ba) type compounds*]. Zbirnyk naukovykh prats' VAT UkrNDIVohnetryviv im. A.S. Berezhnoho»* [Collection of scientific works of UkrNDIVognetryviv OJSC named after A.S. Berezhnoy"]. 2007. No 107. Pp. 147-155.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Корогодська Алла Миколаївна (Корогодская Алла Николаевна, Korohodska Alla Mykolaivna) – доктор технічних наук, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0002-1534-2180, E-mail: Alla.Korohodska@khpi.edu.ua

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

Дев'ятова Наталя Борисівна (Девятова Наталья Борисовна, Deviatova Natalia Borisovna) – доктор філософії, старший викладач кафедрі хімії та бойових токсичних хімічних речовин Гвардійського факультету військової підготовки імені Верховної Ради України, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0003-2283-6442, E-mail: nataliya.devatova@gmail.com

Волобуєв Максим Миколайович (Волобуев Максим Николаевич, Volobuev Maksym Mykolayovych) – кандидат хімічних наук, доцент, професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0001-9779-1176, E-mail: Maksym.Volobuyev@khpi.edu.ua

УДК 54.544.651/653.23 doi: 1020998/20790821.2022.02.06

К. М. КРАВЧЕНКО, Г. Г. ТУЛЬСЬКИЙ

ВПЛИВ МАТЕРІАЛУ АНОДУ НА ПЕРЕБІГ СУМІЩЕНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ РЕГЕНЕРАЦІЇ СУЛЬФАТНО-КИСЛОТНИХ РОЗЧИНІВ

Існуючі методи регенерації сульфо-кислотних розчинів, які містять заліза сульфат, що утворився після технологічних операцій із підготовки та травлення металевих деталей на підприємствах металообробки не є ефективними і тому не застосовуються на підприємствах України. Вони або направлені на осадження шламу важкорозчинних сполук заліза після нейтралізації непрореагованої сульфатної кислоти або на розбавлення утворених відпрацьованих сульфо-кислотних розчинів. Електрохімічний метод регенерації таких відпрацьованих сульфо-кислотних розчинів не є належно дослідженим. Особливістю розробки технології та устаткування для регенерації є катодне осадження заліза та зростання концентрації сульфатної кислоти в процесі регенерації. Процес електрохімічної регенерації відпрацьованих розчинів травлення сталі характеризується суттєвою зміною складу травильного розчину та температурою проведення процесу травлення. На початку роботи вихідний розчин сульфатної кислоти досягає концентрації 2,0 моль·дм$^{-3}$ та не містить заліза (II) сульфату. В процесі травлення концентрація сульфатної кислоти зменшується до 0,5 моль·дм$^{-3}$, а концентрація заліза (II) сульфату відповідно зростає. Тому перебіг анодного процесу досліджували для наступних складів розчину: 0,5 моль·дм$^{-3}$; 1,0 моль·дм$^{-3}$ та 1,5 моль·дм$^{-3}$ H_2SO_4. За умов зниження концентрації сульфатної кислоти знижується і її хімічна активність при взаємодії із оксидами та гідроксидами заліза. Для збільшення реакційної активності травильних розчинів застосовується збільшення температури всього процесу. Основним процесом на платиновому аноді є виділення кисню в широкому діапазоні густин струму при значній перенапрузі анодного процесу. Зважаючи на одержані вольтамперні залежності, видно, що підйом струму відбувається при досягнені потенціалів, що значно перевищують стандартний потенціал одержання кисню з води. Перевагою платинового анода є незначний вплив концентрації сульфатної кислоти на кінетику анодного процесу. Одержані результати були використані для порівняння з іншими альтернативними анодними матеріалами. Діоксид марганцю був одержаний методом піролізу покривного розчину із однокислого марганцю нанесеного на струмопідвод із титану, що може бути представлено реакцією (5) розкладання азотнокислого марганцю на титановій основі. За рахунок розвиненої поверхні реальна густина струму більш ніж на порядок була нижча на ТДМА ніж на платиновому аноді із такими же геометричними розмірами. Більш низька густина струму сприяла зниженню стаціонарних потенціалів виділення кисню. Щільність струму можна збільшити на порядок, якщо додати до робочого розчину ПАР. Порівняння вольтамперних залежностей на платині та ТДМА вказує, що застосування ТДМА дає більш значний виграш у енергетичних витратах при проведені процесу регенерації. Зважаючи, що для катодного процесу за результатами дослідження було визначено діапазон густин струму 4-5 А/дм^2, різниця у знижені поляризації аноду на ТДМА, у порівняні з платиною, складає більше 400 мВ, що дозволить суттєво знизити витрати при роботі блоку. Використання ТДМА доцільно в гальваностатичному режимі роботи електродного блоку для процесу електрохімічної регенерації відпрацьованих сульфо-кислотних розчинів травлення сталі.
Ключові слова: *сульфатна кислота; відпрацьований розчин; кінетика; платина; мідь; сталь; титан; залізо; електроліз.*

K. KRAVCHENKO, G. TULSKY

THE INFLUENCE OF THE ANODE MATERIAL ON THE COURSE OF COMBINED PROCESSES DURING THE REGENERATION OF SULPHATE-ACID SOLUTIONS

The existing methods of regeneration of sulfo-acidic solutions, which contain iron sulfate, formed after technological operations for the preparation and etching of metal parts at metalworking enterprises are not effective and therefore are not used at Ukrainian enterprises. They are either aimed at sedimentation of the sludge of sparingly soluble iron compounds after neutralization of unreacted sulfuric acid or at dilution of the formed spent sulfo-acid solutions. The electrochemical method of regeneration of such spent sulfo-acid solutions is not properly researched. A feature of the development of technology and equipment for regeneration is a decrease in the content of iron ions and an increase in the concentration of sulfuric acid during the regeneration process. The process of electrochemical regeneration of spent steel etching solutions is characterized by a significant change in the composition of the etching solution and the temperature of the etching process. At the beginning of work, the initial solution of sulfuric acid reaches a concentration of 2.0 mol·dm-3 and does not contain iron (II) sulfate. In the process of digestion, the concentration of sulfuric acid decreases to 0.5 mol·dm-3, and the concentration of iron (II) sulfate increases accordingly. Therefore, the course of the anodic process was studied for the following solution compositions: 0.5 mol·dm-3; 1.0 mol·dm-3 and 1.5 mol·dm-3 H2SO4. Under the conditions of a decrease in the concentration of sulfuric acid, its chemical activity also decreases when interacting with iron oxides and hydroxides. An increase in the temperature of the entire process is used to increase the reactivity of the pickling solutions. The main process at the platinum anode is the release of oxygen in a wide range of current densities and a significant overvoltage of the entire process. Taking into account the obtained voltage-voltage dependences, it can be seen that the current rises when reaching potentials that significantly exceed the standard potential for obtaining oxygen from water. The advantage of the platinum anode is the slight influence of the concentration of sulfuric acid on the kinetics of the anode process. The obtained results were used for comparison with other alternative anode materials. Manganese dioxide was obtained by the method of pyrolysis of a coating solution of manganese monoacid applied to a titanium current lead, which can be represented by reaction (5) of the decomposition of manganese nitrate on a titanium plate. Due to the developed surface, the real current density was more than an order of magnitude lower on the TDMA than on the platinum anode with the same geometric dimensions. A lower current density contributed to a decrease in the steady-state potentials of oxygen release. The current density can be increased by an order of magnitude if surfactants are added to the working solution. A comparison of voltage-voltage dependences on platinum and TDMA indicates that the use of TDMA gives a more significant gain in energy consumption during the regeneration process. Taking into account that the range of current densities of 4-5 A/dm2 was determined for the cathode process according to the research results, the difference in the reduced polarization of the anode on TDMA, compared to platinum, is more than 400 mV, which will significantly reduce costs during unit operation. The use of TDMA is expedient in the galvanostatic mode of operation of the electrode unit for the process of electrochemical regeneration of spent sulfo-acid solutions of steel pickling.
Keywords: sulfate acid; spent solution; kinetics; platinum; copper; steel; titanium; iron; electrolysis.

К. Н. КРАВЧЕНКО, Г. Г. ТУЛЬСКИЙ.

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА АНОДА НА ХОД СОВМЕЩЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ.

Существующие методы регенерации сернокислотных растворов, которые содержат сульфат железа, полученные после технологических операций по подготовке и травлению металлических изделий на предприятиях металлообработки не эффективны, и поэтому не применяются на предприятиях Украины. Они направлены или на осаждение шлама труднорастворимых соединений железа, после нейтрализации непрореагировавшей серной кислоты или на разбавление образовавшихся отработанных сернокислотных растворов. Электрохимический метод регенерации таких отработанных сернокислотных растворов недостаточно изучен. Особенностью разработки технологии и оборудования для регенерации является катодное осаждение железа и возрастание концентрации серной кислоты в процессе регенерации. Процесс электрохимической регенерации отработанных растворов травления стали характеризуется существенным изменением состава травильного раствора и температурой проведения процесса травления. В начале работы исходный раствор серной кислоты достигает концентрации 2,0 моль·дм$^{-3}$ и не содержит в составе сульфат железа. В процессе травления концентрация серной кислоты снижается до 0,5 моль·дм$^{-3}$, а концентрация сульфата железа соответственно возрастает. Поэтому протекание анодного процесса исследовали для следующих составов раствора: 0,5 моль·дм$^{-3}$; 1,0 моль·дм$^{-3}$ та 1,5 моль·дм$^{-3}$ H_2SO_4. При условии снижения концентрации серной кислоты снижается ее химическая активность, при взаимодействии с оксидами и гидроксидами железа. Для увеличения реакционной активности травильных растворов применяется увеличение температуры всего процесса. Основным процессом на платиновом аноде является выделение кислорода в широком диапазоне плотностей тока при значительном перенапряжении анодного процесса. Ввиду полученных вольтамперных зависимостей видно, что подъем тока происходит при достижении потенциалов, значительно превышающих стандартный потенциал получения кислорода из воды. Преимуществом платинового анода является незначительное влияние концентрации сульфатной кислоты на кинетику анодного процесса. Полученные результаты были использованы для сравнения с другими альтернативными анодными материалами. Диоксид марганца был получен методом пиролиза покрывного раствора из однокислого марганца, нанесенного на токоподводе из титана, что может быть представлено реакцией (5) разложения азотнокислого марганца на титановой основе. За счет развитой поверхности реальная плотность тока более чем на порядок была ниже на ТДМА, чем на платиновом аноде с такими же геометрическими размерами. Более низкая плотность тока способствовала понижению стационарных потенциалов выделения кислорода. Плотность тока можно увеличить на порядок, если добавить к рабочему раствору ПАВ. Сравнение вольтамперных зависимостей на платине и ТДМА указывает на то, что применение ТДМА дает более значительный выигрыш по энергетическим затратам при проведении процесса регенерации. Ввиду того, что для катодного процесса, по результатам исследования был определен диапазон плотностей тока 4-5 А/дм^2, разница в снижении поляризации анода на ТДМА по сравнению с платиной, составляет более 400 мВ, что позволит существенно снизить затраты при работе блока. Использование ТДМА целесообразно в режиме гальваностатической работы электродного блока для процесса электрохимической регенерации отработанных сернокислотных растворов травления стали.
Ключевые слова: серная кислота; отработанный раствор; кинетика; платина; медь; сталь; титан; железо; электролиз

© К. М. Кравченко, Г. Г. Тульский, 2022

Вступ. Сучасний стан водообігового циклу та кількість у потребі води на підприємствах є найпріоритетнішим в екологічній політиці Європи [1]. Процеси хімічного травлення заліза на металургійному виробництві, в гальванічних виробництвах, при підготовці поверхні сталі для інших технологічних процесів потребують великої кількості води, особливо для розбавлення відпрацьованих розчинів.

Існуючі методи очищення сульфо-кислотних розчинів, які містять заліза сульфат, що утворився після технологічних операцій із підготовки та травлення металевих деталей на підприємствах металообробки не є ефективними. Вони або направлені на осадження шламу важкорозчинних сполук заліза після нейтралізації непрореагованої сульфатної кислоти або на розбавлення утворених відпрацьованих сульфо-кислотних розчинів [2].

Повторне використання таких відпрацьованих розчинів на підприємствах, де вони використовуються не є можливим через відсутність методів регенерації та їх відновлення.

Електрохімічний метод регенерації відпрацьованих сульфо-кислотних розчинів не є належно дослідженим. Особливістю розробки технології та устаткування для регенерації є зниження вмісту іонів заліза та зростання концентрації сульфатної кислоти в процесі регенерації [3]. Основними задачами, які повинні знайти вирішення є: визначення та обґрунтування матеріалу аноду; організація режиму роботи електролізеру, який перешкоджає анодному окисленню Fe^{2+} до Fe^{3+}.

Застосування електрохімічного відновлення іонів заліза з одночасною регенерацією сульфатної кислоти із відпрацьованих сульфо-кислотних розчинів є затребуваним процесом, що спрямований на створення замкненого циклу використання сульфатної кислоти в процесах хімічного травлення заліза на металургійному виробництві, в гальванічних виробництвах, при підготовці поверхні сталі для інших технологічних процесів.

Мета роботи. Дослідження кінетики суміщених анодних процесів проводилися у розчинах сульфатної кислоти при концентрації 0,5 … 1,5 моль·дм$^{-3}$ в залежності від матеріалу аноду.

Одержані результати будуть використані для визначення технологічних показників роботи малозношуваного аноду в умовах регенерації відпрацьованих розчинів сульфо-кислотної обробки сталі та визначення анодного матеріалу на якому виділення кисню буде перебігати при меншій поляризації аноду.

Методика досліджень. Дослідження кінетики суміщених анодних процесів у розчинах сульфатної кислоти проводили методом лінійної вольтамперометрії з використанням потенціостату MTech PGP–500 S. Допоміжний електрод – платина. Електрод порівняння – ртутносульфатний та хлорсрібний. ТДМА готували термічним розкладанням покривного розчину марганця нітрату.

Робочі розчини готували наступної концентрації (моль·дм$^{-3}$): – 0,5; 1,0 та 1,5 сульфатної кислоти. Вольтамперні залежності виділення водню використовувались для аналізу перебігу суміщених процесів, на основі отриманих даних сформували методику роботи лабораторної установки для регенерації відпрацьованих сульфо-кислотних

розчинів та обрали найбільш стійкий та ефективний матеріал анодів, також визначили методику виготовлення таких анодів для лабораторно-дослідної установки.

Результати досліджень та їх обговорення.

Досліди проводилися у розчинах 0,5; 1,0 та 1,5 моль·дм$^{-3}$ сульфатної кислоти.

Анодними процесами, в таких розчинах, є виділення кисню з води та окислення Fe^{2+}:

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e, \; E_{H_2O/O_2} = 1{,}23 - 0{,}059\,pH \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + e = Fe^{3+}, \; E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = 0{,}77 \quad (2)$$

З рівнянь (1) і (2) видно, що в таких розчинах, процес окислення Fe^{2+} починається раніше за виділення кисню. Однак, враховуючи перенапругу суміщених анодних процесів, застосування малорозчинного діоксид марганцевого аноду (ТДМА) дозволить максимально знизити вихід за струмом Fe^{3+} [4].

На малозношуваному аноді в досліджуваному розчині відбувається перебіг як цільового процесу – виділення кисню, так і побічного – окиснення заліза Fe^{2+} до Fe^{3+}. Побічний процес є шкідливим, через те що значна частина електрики буде витрачатися на електрохімічне окислення Fe^{2+} з наступним електрохімічним відновленням одержаного Fe^{3+} до Fe^{2+}. Для запобігання перебігу такого побічного процесу необхідно обрати анодний матеріал з низькою перенапругою виділення кисню [5-8]. Відомо, що MnO_2 характеризується низькою перенапругою виділення кисню із кислих розчинів. Для кількісної оцінки впливу матеріалу аноду на кисневу реакцію анодні процеси на MnO_2 досліджувались з цими ж процесами на платині [5, 9].

Надійність контакту залежить від конструкції ТДМА анода, а саме невеликою товщею та разом із цим високою електропровідністю та механічною міцністю. Також надійність контакту обумовлює і тривалу працездатність ТДМА. При виготовленні такого анода враховувалось, що його можна регенерувати після закінчення строку служби, шляхом видалення залишків та їх повторного нанесення та активації [4, 5].

Процес електрохімічної регенерації відпрацьованих розчинів травлення сталі характеризується суттєвою зміною складу травильного розчину та температурою проведення процесу травлення. На початку роботи вихідний розчин сульфатної кислоти досягає концентрації 2,0 моль·дм$^{-3}$ та не містить заліза (II) сульфату.

В процесі травлення концентрація сульфатної кислоти зменшується до 0,5 моль·дм$^{-3}$, а концентрація заліза (II) сульфату відповідно зростає [10]. Тому перебіг анодного процесу досліджували для наступних складів розчину: 0,5 моль·дм$^{-3}$; 1,0 моль·дм$^{-3}$ та 1,5 моль·дм$^{-3}$ H_2SO_4.

За умов зниження концентрації сульфатної кислоти знижується і її хімічна активність при взаємодії із оксидами та гідроксидами заліза. Для збільшення реакційної активності травильних розчинів застосовується збільшення температури всього процесу [10]. Так як метою проведення дослідження є встановлення технологічних показників проведення електрохімічної регенерації відпрацьованих розчинів і застосування електродного блоку, що буде розташований безпосередньо у ванні травлення, то досліджувався вплив зміни концентрації сульфатної кислоти та температури на природу електродних процесів та кінетику їх перебігу.

На рис. 1 – наведено вольтамперні залежності у напівлогарифмічних координатах для розчину 0,5; 1,0 та 1,5 моль·дм$^{-3}$ H_2SO_4 на платиновому аноді.

Основним процесом на платиновому аноді є виділення кисню в широкому діапазоні густин струму [11, 12]. Особливості виділення кисню на платиновому аноді є значна перенапруга всього процесу. Зважаючи на одержані вольтамперні залежності видно, що підйом струму відбувається при досягнені потенціалів, що значно перевищують стандартний потенціал одержання кисню з води:

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-; \; E^0 = 1{,}228 \text{ В} \quad (3)$$

І відбувається через утворення пероксиду водню:

$$2H_2O = H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-; \; E^0 = 1{,}776 \text{ В} \quad (4)$$

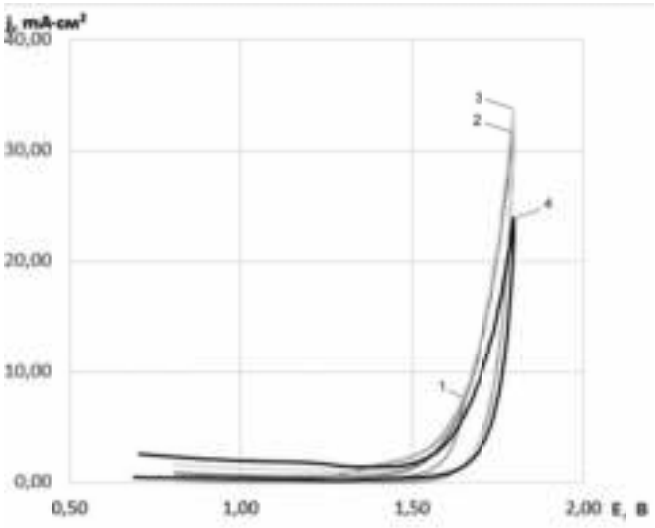


Рис. 1. Поляризаційні криві, одержані на анодах із платини у розчині 0,5 моль·дм$^{-3}$; 1,0 моль·дм$^{-3}$ та 1,5 моль·дм$^{-3}$ H_2SO_4.

Перебіг анодного процесу за реакцією 4 не є доцільним через значні енергетичні витрати у порівняні з виділенням кисню за реакцією 1 та через створення окисненого середовища. Хоча і утворений пероксид водню буде розкладатися на платиновому аноді із утворенням кисню все ж деяка його частина прийме участь в окислені Fe^{2+} в Fe^{3+}, що є небажаним.

Перевагою платинового анода є незначний вплив концентрації сульфатної кислоти на кінетику

анодного процесу. Одержані результати були використані для порівняння з іншими альтернативними анодними матеріалами.

На рис. 2 - наведено вольтамперні залежності у напівлогарифмічних координатах для розчину 0,5; 1,0 та 1,5 моль·дм$^{-3}$ H_2SO_4 на титан діоксид марганцевому аноді (ТДМА).

Діоксид марганцю був одержаний методом піролізу покривного розчину із однокислого марганцю нанесеного на струмопідводі із титану [4, 5], що може бути представлено реакцією (5) розкладання азотнокислого марганцю на титановій основі:

$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2 \quad (5)$$

Утворений початковий рихлий пористий шар MnO_2 піддавався многократному просоченню розчином $Mn(NO_3)_2$ до отримання шильної маси. У процесі формування діоксид марганцевого шару зростання кількості просочення нітратом марганцю призводить до зменшення поруватості. Було нанесено 6 шарів діоксиду марганцю. Це дозволило одержати шар діоксиду марганцю із товщиною до 80 мкм з розвиненою поверхньою. Діоксид марганцю наносився на підготовлену поверхню (анодована титанова пластинка), це не дає титановій поверхні утворювати оксидну плівку під час нанесення $Mn(NO_3)_2$.

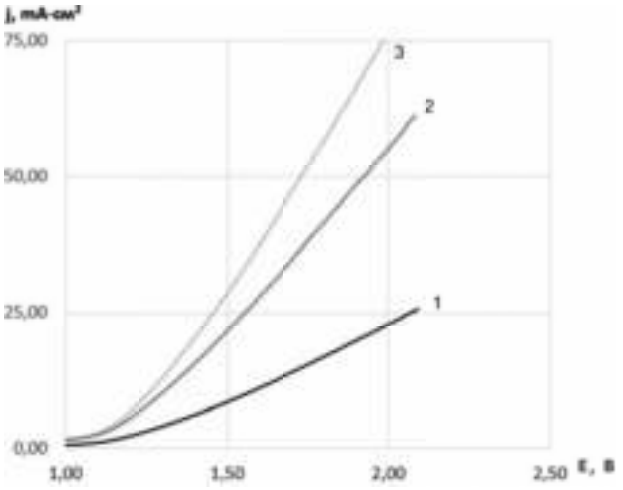


Рис. 2. Поляризаційні криві, одержані на анодах ТДМА у розчині 0,5; 1,0 та 1,5 моль·дм$^{-3}$ H_2SO_4.

На рис. 3 - наведено порівняння вольтамперних залежностей для 0,5; 1,0 та 1,5 моль·дм$^{-3}$ H_2SO_4 на платині та ТДМА.

За рахунок розвиненої поверхні реальна густина струму більш ніж на порядок була нижча на ТДМА ніж на платиновому аноді із такими же геометричними розмірами. Більш низька густина струму сприяла зниженню стаціонарних потенціалів виділення кисню. Щільність струму можна збільшити на порядок, якщо додати до робочого розчину ПАР.

Аналізуючи хід вольтамперних залежностей встановлено, що виділення кисню відбувається за сумарним механізмом (3).

Також встановлено значний вплив концентрації сульфатної кислоти на хід вольтамперних залежностей виділення кисню на ТДМА.

Збільшення концентрації сульфатної кислоти 1,5 моль/дм^3 призводить до збільшення анодної густини струму при однакових потенціалах [10, 13, 14]. Це значить, що використання ТДМА доцільно в гальваностатичному режимі роботи електродного блоку.

Порівняння вольтамперних залежностей на платині та ТДМА вказує що застосування ТДМА дає більш значний виграш у енергетичних витратах при проведені процесу регенерації. Зважаючи, що для катодного процесу за результатами дослідження було визначено діапазон густин струму 4-5 А/дм^2, різниця у знижені поляризації аноду на ТДМА, у порівняні з платиною, складає більше 400 мВ, що дозволить суттєво знизити витрати при роботі блоку.

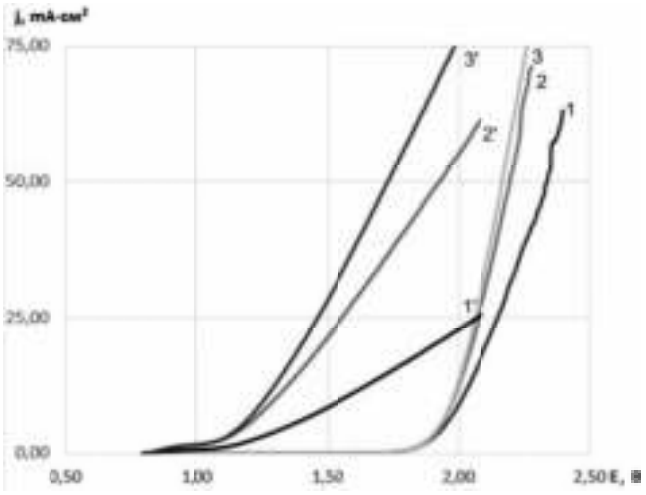


Рис. 3. Поляризаційні криві, одержані на анодах із платини та ТДМА у розчині 0,5 моль·дм$^{-3}$; 1,0 моль·дм$^{-3}$ та 1,5 моль·дм$^{-3}$ H_2SO_4.

Висновки. Основним процесом, при регенерації відпрацьованих травильних розчинів на платиновому аноді є виділення кисню в широкому діапазоні густин струму. Значна перенапруга виділення кисню на платиновому аноді є причиною досягнення потенціалів утворення пероксиду водню.

Утворений пероксид водню прийме участь в окислені Fe^{2+} в Fe^{3+}, що є небажаним.

Встановлено значний вплив концентрації сульфатної кислоти на хід вольтамперних залежностей виділення кисню на ТДМА на відміну від платинового аноду.

Зважаючи, що для катодного процесу за результатами дослідження було визначено діапазон густин струму 4-5 А/дм^2, різниця у знижені поляризації аноду на ТДМА, у порівняні з платиною,

складає більше 400 мВ, що дозволить суттєво знизити витрати при роботі блоку.

Використання ТДМА доцільно в гальваностатичному режимі роботи електродного блоку для процесу електрохімічної регенерації відпрацьованих сульфо-кислотних розчинів травлення сталі.

Список літератури

1. Pohrebennyk V., Mitryasova O., Dzhumelia E., Kochanek A. Evaluation of surface water quality in mining and chemical industry, 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM, Albena, Bulgaria, 2017, vol. 17, issue 51, pp. 425–433.
2. Ю. К. Гапон, М. А. Чиркіна. Електродні матеріали для електрохімічного очищення промислових стічних вод. Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій [Електронний ресурс] : матеріали міжнар. наук.-практ. конф. присвяченої 100-річчю ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, Харків, 7 червня 2022 р. / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова [та ін.]; [редкол. : О. В. Саввова, Г. І. Гуріна, І. С. Зайцева, та ін]. Електронні текстові дані. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2022. С. 105.
3. Механізм поведінки іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} при регенеруванні розчинів сульфатно-кислотної обробки сталі. Кравченко К.М., Тульський Г.Г. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я = Information technologies: science, engineering, technology, education, health : тези доп. 30-ї міжнар. наук.-практ. конф. MicroCAD–2022, [19-21 жовтня 2022 р.] / ред. Є. І. Сокол. – Харків : НТУ "ХПІ", 2022. – С 435.
4. Кравченко К. М., Тульський Г. Г. Титан-діоксид марганцевий анод для регенерації сульфатно-кислотних розчинів травлення сталі. Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій [Електронний ресурс] : матеріали міжнар. наук.-практ. конф. присвяченої 100-річчю ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, Харків, 7 червня 2022 р. / [редкол. : О. В. Саввова, Г. І. Гуріна, І. С. Зайцева, та ін]. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2022. С. 109.
5. Обгрунтування вибору матеріалів аноду для регенерації сульфатно-кислотних розчинів. Кравченко К. М., Тульський Г. Г. І Інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі» (24 листопада 2021 року). Матеріали конференції. – Житомир: Видавництво ЖДУ ім. І. Франка, 2021. – С. 57 – 59.
6. Куций А. В., Манілевич Ф. Д., Козін Л. Х. Порівняльні дослідження анодних процесів на титанових з родієвим покриттям, родієвих і платинових електродах у сірчанокислих розчинах. Украинский химический журнал. Киев. 2015. № 4. С. 108 – 109.
7. O. Kosohin, O. Makohoniuk, A. Kushmyruk, Electrochemical Oxidation of Thiocyanate on Metal Oxide Electrodes, Materials Today: Proceedings, Volume 6, Part 2, 2019, Pages 219-226, ISSN 2214-7853, https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.097.
8. Диаб Х. М. и др. Выбор электродных материалов для электрохимической стабилизации воды // Вісник Національного технічного університету ХПІ. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2017. – №. 49. – С. 34-38.
9. Тульська А. Г. Байрачний Б. І. Каталітична активність платини при диполярізації SO_2 анодного процесу при електролізі сульфатної кислоти. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XX міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2013, 28 жовтня 2013 р. у 5 ч. Ч. І. Харків: НТУ «ХПІ». С. 275.
10. Травление штампованных деталей и трубных заготовок. Технологическая инструкция. № 0450.25071.00014. АО «ХТЗ». Харьков. 2014. 9 с.
11. Тульська А. Г. Байрачний Б. І. Каталітична активність платини при диполярізації SO_2 анодного процесу при електролізі сульфатної кислоти. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XX міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2013, 28 жовтня 2013 р. у 5 ч. Ч. І. Харків: НТУ «ХПІ». С. 275.
12. Dybkov, V.I. Reaction diffusion and solid-state chemical kinetics: Monogr. / V. I. Dybkov. - Kyiv: The IPMS Publ., 2002. - 298p.
13. Adhesion properties of tartaric sulfuric acid anodic films assessed by a fast and quantitative peel tape adhesion test / [M. P. Martinez-Viademonte, S. T. Abrahami, T. Hack та ін.]. // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2022. – С. 183–197.
14. Electrode Processes and Electrochemical Engineering, 1985. – (Plenum press). – (Electrochemistry, Industrial, Electrodes).

References (transliterated)

1. Pohrebennyk V., Mitryasova O., Dzhumelia E., Kochanek A. Evaluation of surface water quality in mining and chemical industry, 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM, Albena, Bulgaria, 2017, vol. 17, issue 51, pp. 425–433.
2. Y. K. Gapon, M. A. Chirkina. Electrode materials for electrochemical treatment of industrial wastewater. Current issues of chemistry and integrated technologies [Electronic resource]: materials of the international science and practice conf. dedicated to the 100th anniversary of XNUMG named after O. M. Beketova, Kharkiv, June 7, 2022 / Kharkiv. national city university farm named after O. M. Beketova [etc.]; [redcol.: O. V. Savvova, G. I. Gurina, I. S. Zaitseva, and others]. Electronic text data. – Kharkiv: XNUMG named after O. M. Beketova, 2022. P. 105.
3. The mechanism of behavior of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions during the regeneration of solutions of sulfate-acid steel treatment. Kravchenko K.M., Tulsky G. G. Information technologies: science, engineering, technology, education, health = Information technologies: science, engineering, technology, education, health: theses add. 30th International science and practice conf. MicroCAD–2022, [October 19-21, 2022] / ed. E. I. Sokol. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2022. – P 435.
4. Kravchenko K. M., Tulsky G. G. Titanium-dioxide manganese anode for regeneration of sulfate-acid solutions of steel pickling. Current issues of chemistry and integrated technologies [Electronic resource]: materials of the international science and practice conf. dedicated to the 100th anniversary of XNUMG named after O. M. Beketova, Kharkiv, June 7, 2022 / [ed. : O. V. Savvova, G. I. Gurina, I. S. Zaitseva, and others]. – Kharkiv: XNUMG named after O. M. Beketova, 2022. P. 109.
5. Justification of the choice of anode materials for regeneration of sulphatic acid solutions. Kravchenko K. M., Tulsky G. G. I Internet conference of young scientists "Prospects of chemistry in the modern world" (November 24, 2021). Conference materials. - Zhytomyr: ZhSU Publishing House I. Franko, 2021. – P. 57 – 59.
6. Kutsiy A.V., Manilevych F.D., Kozin L.H. Comparative studies of anodic processes on titanium with rhodium coating, rhodium and platinum electrodes in sulfuric acid solutions. Ukrainian chemical journal. Kyiv. 2015. No. 4. P. 108-109.
7. O. Kosohin, O. Makohoniuk, A. Kushmyruk, Electrochemical Oxidation of Thiocyanate on Metal Oxide Electrodes, Materials

Today: Proceedings, Volume 6, Part 2, 2019, Pages 219-226, ISSN 2214-7853, https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.097.
8. Diab Kh. M. et al. Selection of electrode materials for electrochemical stabilization of water // Bulletin of the KhPI National Technical University. Series: Chemistry, chemical technology and ecology. – 2017. – No. 49. – P. 34-38.
9. Tulska A. G., Bayrachny B. I. Catalytic activity of platinum in the dipolarization of SO2 anodic process in the electrolysis of sulfuric acid. Information technologies: science, engineering, technology, education, health: abstracts of the XX International Scientific and Practical Conference MicroCAD-2013. October 28. 2013. in 5 p. Part I. Kharkiv: NTU "KhPI". P. 275.
10. Etching of stamped details and pipe blanks. Technological instruction. No. 0450.25071.00014. JSC "HTZ". Kharkov. 2014. 9 p.
11. Tulska A. G., Bayrachny B. I. Catalytic activity of platinum in the dipolarization of SO2 anodic process in the electrolysis of sulfuric acid. Information technologies: science, engineering, technology, education, health: abstracts of the XX International Scientific and Practical Conference MicroCAD-2013. October 28. 2013. in 5 p. Part I. Kharkiv: NTU "KhPI". P. 275.
12. Dybkov, V.I. Reaction diffusion and solid-state chemical kinetics: Monogr. / V. I. Dybkov. - Kyiv: The IPMS Publ., 2002. - 298p.
13. Adhesion properties of tartaric sulfuric acid anodic films assessed by a fast and quantitative peel tape adhesion test / [M. P. Martinez-Viademonte, S. T. Abrahami, T. Hack та ін.]. // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2022. – С. 183–197.
14. Electrode Processes and Electrochemical Engineering, 1985. – (Plenum press). – (Electrochemistry, Industrial, Electrodes).

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Кравченко Кристина Миколаївна (Kravchenko Kristina) – аспірант, кафедра Технічної електрохімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; Тел.:+38(063)138-08-94, ORCID 0000-0002-9412-1393; e-mail: k.n.kravchenko92@gmail.com.

Тульський Геннадій Георгійович (Tulsky Gennady) – доктор технічних наук, професор, завідуючий кафедрою Технічна електрохімія, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; Тел.:+38(057)707-66-61, ORCID 0000-0003-2662-8333; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua

УДК 621.35 doi: 1020998/20790821.2022.02.07

© *М. Д. САХНЕНКО, І. Ю. ЄРМОЛЕНКО, А. М. КОРОГОДСЬКА, Г. В. КАРАКУРКЧІ, Н. В. ГОРОХІВСЬКА*

ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИВІВ З МАГНІТНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ В ЕЛЕКТРОМАГНІТНОМУ ПОЛІ

У статті представлено та проаналізовано результати дослідження впливу постійного магнітного поля на процеси електроосадження металів родини феруму та їх сплавів. Проведені дослідження вказують на ефект пришвидшення осадження, покращення морфології поверхні і твердості отриманих покривів. Композиційні покриви, нанесені під впливом постійного магнітного поля, можуть мати вищу корозійну тривкість, покращені фотокаталітичні та магнітні властивості, ніж ті, які отримані за його відсутності. Встановлено, що наявність постійного магнітного поля змінює хімічний склад досліджуваного матеріалу. Відбувається збільшення феромагнітної і зменшення діамагнітної складової. Для оцінки магнітних властивостей було обрано зразки покривів Fe-Co-W і Fe-Co-Mo, осаджених уніполярним імпульсним струмом за різної тривалості електролізу, що зумовлено відмінністю товщини і розподілу компонентів. Отримані результати дозволяють зробити припущення, що у нерівноважному процесі електроосадження в тернарних сплавах утворюються кластери з ближнім порядком, характерним для низки інтерметалевих немагнітних сполук, що зумовлює зниження намагніченості насичення сплаву. Покриви Fe-Co-W характеризуються більш високими значеннями коерцитивної сили порівняно з аморфними сплавами, в яких немагнітним компонентом виступають елементи P, B, Si. Вірогідно, для сплаву Fe-Co-W великі кластери, що мають композиційний порядок, подібний до розташування атомів у парамагнітній інтерметалевій фазі з вольфрамом, поряд з шорсткістю поверхні і вільним об'ємом, відіграють помітну роль у перемагнічуванні. Отримані результати дозволяють віднести одержані гальванічні сплави Fe-Co-W до магнітотвердих, а Fe-Co-Mo – до магнітом'яких матеріалів, що у поєднанні з високою мікротвердістю відкриває перспективи для використання таких систем у виробництві магнітних елементів для запису і відтворення інформації та мікроелектромеханічних систем відповідно. За допомогою належним чином спроєктованих структур поля можуть бути створені нові магнітні наноструктури та новий рівень контролю за промисловими каталітичними та гальванічними процесами.

Ключові слова: постійне магнітне поле; метали родини феруму; електроосадження; коерцитивна сила; намагніченість насичення; петля гістерезісу.

© *Н. Д. САХНЕНКО, И. Ю. ЕРМОЛЕНКО, А. Н. КОРОГОДСКАЯ, А. В. КАРАКУРКЧИ, Н. В. ГОРОХОВСКАЯ*

ФОРМИРОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

В статье представлены и проанализированы результаты исследования влияния постоянного магнитного поля на процессы электроосаждения металлов семейства железа и их сплавов. Проведенные исследования указывают на эффект ускорения осаждения, улучшения морфологии поверхности и твердости полученных покрытий. Композиционные покрытия, нанесенные под воздействием постоянного магнитного поля, могут иметь более высокую коррозионную стойкость, улучшенные фотокаталитические и магнитные свойства, чем полученные в его отсутствие. Установлено, что наличие постоянного магнитного поля изменяет химический состав изучаемого материала. Происходит увеличение ферромагнитной и уменьшение диамагнитной составляющей. Для оценки магнитных свойств были выбраны образцы покрытий Fe-Co-W и Fe-Co-Mo, осажденных униполярным импульсным током при разной продолжительности электролиза, что обусловлено отличием толщины и распределения компонентов. Полученные результаты позволяют предположить, что в неравновесном процессе электроосаждения в трехкомпонентных сплавах образуются кластеры с ближним порядком, характерным для ряда интерметаллических немагнитных соединений, что приводит к снижению намагниченности насыщения сплава. Покрытия Fe-Co-W характеризуются более высокими значениями коэрцитивной силы по сравнению с аморфными сплавами, в которых немагнитным компонентом выступают элементы P, B, Si. Вероятно, для сплава Fe-Co-W большие кластеры, имеющие композиционный порядок, подобный расположению атомов в парамагнитной интерметаллической фазе с вольфрамом, наряду с шероховатостью поверхности и свободным объемом, играют заметную роль в перемагничивании. Полученные результаты позволяют отнести полученные гальванические сплавы Fe-Co-W к магнитотвердым, а Fe-Co-Mo – к магнитомягким материалам, что в сочетании с высокой микротвердостью открывает перспективы для использования таких систем в производстве магнитных элементов для записи и воспроизведения информации и микроэлектромеханических систем соответственно. С помощью правильно спроектированных структур поля могут быть созданы новые магнитные наноструктуры и новый уровень контроля за промышленными каталитическими и гальваническими процессами.

Ключевые слова: постоянное магнитное поле; металлы семейства железа; электроосаждение; коэрцитивная сила; намагниченность насыщения; петля гистерезиса.

© *M. D. SAKHNENKO, I. YU. YERMOLENKO, A. M. KOROHODSKA, G. V. KARAKURKCHI, N. V. HOROHIVSKA*

FORMATION OF COMPOSITE COATINGS WITH MAGNETIC PROPERTIES IN AN ELECTROMAGNETIC FIELD

The article presents and analyzes the results of the study of the influence of a constant magnetic field on the electrodeposition processes of the ferrum family metals and their alloys. The studies performed indicate the effect of accelerating deposition, improving the surface morphology and hardness of the obtained coatings. Composite coatings applied under the influence of a constant magnetic field can have higher corrosion resistance, improved photocatalytic and magnetic properties than those obtained without it. It has been established that the presence of a constant magnetic field changes the chemical composition of the studied material. There is an increase in the ferromagnetic and a decrease in the diamagnetic component. To assess the magnetic properties, samples of Fe-Co-W and Fe-Co-Mo coatings deposited by unipolar pulsed current at different electrolysis durations were selected, which is due to the difference in the thickness and distribution of the components. The results obtained suggest that in the nonequilibrium process of electrodeposition in three-component alloys, clusters with a short-range order characteristic of a number of intermetallic nonmagnetic compounds are formed, which leads to a decrease in the saturation magnetization of the alloy. The Fe-Co-W coatings are characterized by higher values of the coercive force compared to amorphous alloys, in which the elements P, B, Si act as a non-magnetic component. Probably, for the Fe-Co-W alloy, large clusters with a compositional order similar to the arrangement of atoms in the paramagnetic intermetallic phase with tungsten, along with surface roughness and free volume, play a significant role in magnetization reversal. The results obtained make it possible to classify the obtained Fe-Co-W galvanic alloys as magnetically hard, and Fe-Co-Mo as magnetically soft materials, which, in combination with high microhardness, opens up prospects for the use of such systems in the production of magnetic elements for recording and reproducing information and microelectromechanical systems respectively. With properly designed field structures, new magnetic nanostructures and a new level of control over industrial catalytic and electroplating processes can be created.

Keywords: constant magnetic field; metals of the ferrum family; electrodeposition; coercive force; saturation magnetization; hysteresis loop.

© М. Д. Сахненко, І. Ю. Єрмоленко, А. М. Корогодська, Г. В. Каракуркчі, Н. В. Горохівська, 2022

Вступ. Дослідження впливу постійного магнітного поля на перебіг процесів електролізу становить актуальну проблему впродовж тривалого часу. Предметом таких пошукових теоретичних та дослідно-практичних робіт найчастіше всього є формування покривів на основі металів, сплавів та композитів [1].

У теперішній час багатьма авторами опубліковано результати, включаючи огляди, в яких розглянуто вплив магнітного поля на властивості електроліту, кінетику електродних процесів, масоперенесення та зміни властивостей електроосаджених металів, сплавів та композитів [2, 3]. За результатом таких досліджень встановлено вплив сили Лоренца на процеси електроосадження, що дозволяє отримати матеріали із покращеними властивостями та скоротити час проведення процесу [4]. Крім визначення впливу постійного магнітного поля у багатьох роботах досліджено неоднорідні магнітні поля та можливості їх впливу на хімічні процеси [5-7], оскільки неоднорідні магнітні поля можуть викликати зміни потоку, концентрації та конвекції рідини.

Метою даної статті є узагальнення найважливіших досліджень щодо впливу постійного магнітного поля на електроосадження сплавів на основі перехідних металів, зокрема родини феруму та попереднє визначення їх властивостей.

Аналіз попередніх досліджень. Контроль параметрів електроосадження дозволяє отримати металеві покриви різного функціонального призначення. Постійне магнітне поле, прикладене під час електроосадження металу, змінює перебіг процесу електролізу, а, отже, і властивості покриву.

З огляду на поставлену мету доцільним є розгляд впливу постійного магнітного поля на процеси електроосадження металів родини феруму та сплавів на їх основі, які за своєю природою є феромагнетиками.

Найбільш дослідженим феромагнітним металом є залізо [8, 9]. Автори [10] досліджували потенціостатичне електроосадження заліза з електроліту $FeSO_4$ в магнітних полях 0 – 5 Тл. Електроно-мікроскопічним аналізом підтверджено, що зерна заліза, осаджені під впливом магнітного поля, більш округлі, ніж ті, які осаджені без впливу поля. До таких же висновків дійшли автори [11], які досліджували вплив магнітних полів до 1 Тл, прикладених паралельно або перпендикулярно до поверхні робочого електрода при осаджені покриву з електроліту $FeSO_4$. Виявлено, що гранична густина струму і швидкість осадження під впливом магнітного поля зростають. Морфологія осадженого заліза також змінилася – покриття є більш однорідними у присутності паралельного магнітного поля, але в перпендикулярному полі зерна є орієнтованими в напрямку магнітного поля. У паралельно прикладеному магнітному полі покриття є грубішими, ніж отримані без магнітного поля. Дослідники не виявили жодних змін у кристалографічній структурі електроосадженого заліза.

Авторами [12] проведено дослідження електрохімічної поведінки кобальту в присутності постійних магнітних полів до 1 Тл, розташованих паралельно і перпендикулярно до поверхні робочого електрода. Встановлено, що за наявності паралельно прикладеного магнітного поля загальна маса покриття кобальтом була більшою, ніж за відсутності поля. Наголошено, що це зумовлено збільшенням граничної густини струму зі збільшенням напруженості поля. У випадку перпендикулярно прикладеного магнітного поля відзначено, що маса осадженого кобальту і граничний струм зменшується зі збільшенням напруженості магнітного поля. Покриви, отримані під впливом магнітного поля, мають більш однорідну морфологію, ніж отримані без магнітного поля. Авторами [12] досліджено вплив магнітних полів 0 – 5 Тл на зміну мікроструктури електроосаджених плівок кобальту. Осадження відбувалось на мідному електроді при постійному струмі з розчину $CoSO_4$, H_3BO_3 та $CoCl_2$ при pH = 1,5. Встановлено, що потенціал катода під час електроосадження зсувався до більш позитивних значень при зростанні напруженості магнітного поля. Вивчено морфологію утворених плівок кобальту, нанесених в магнітному полі 0, 3 і 5 Тл, та встановлено, що значних змін у морфології покривів не відбувається. Єдиною зміною, яка відбулася в магнітному полі понад 3 Тл, було подовження зерен металу. Автори дійшли висновку, що це явище може бути пов'язане з включенням атомарного водню до шару кобальту.

Описані вище явища можна пояснити впливом магнітного поля, характерним саме для феромагнетиків. Цей ефект є результатом зсуву стаціонарного потенціалу до більш негативних значень внаслідок переміщення доменів у феромагнітному металі. Як було запропоновано в роботі [9], у випадку феромагнітних металів електрони протилежних спінів мають різну щільність станів на енергетичних рівнях Фермі. Ця різниця викликає зсув хімічного потенціалу в електронній системі феромагнітного електрода і на межі електрод – розчин відбувається зсув електродного потенціалу. Менший розмір зерен металу під впливом магнітного поля можна пояснити посиленням процесів масообміну. Завдяки магнітній конвекції іони потрапляють в приелектродний простір кожного металевого зерна, що призводить до їх зменшення та подібності за розміром [10].

Автори цитованих вище статей погоджуються, що магнітне поле впливає лише на стадію дифузійного переносу, але не змінює кінетику реакції [14]. Можна припустити, що при електроосадженні металів під дією магнітного поля важливим фактором є виділення водню, який впливає на електрохімічний процес і морфологію покривів. Під час осадження металу постійне магнітне поле може збільшити швидкість масопереносу катіонів водню до поверхні катода [9, 11, 15], а бульбашки водню, що утворюються, можуть викликати несуцільності покриву. Наявність магнітного поля прискорює десорбцію бульбашок водню і, таким чином, призводить до утворення більш однорідних шарів покриву [12].

Багатьма авторами відзначається, що механізми електроосадження металів і сплавів подібні, але у випадку сплавів відбувається дві або навіть більше паралельних реакцій, що дозволяє отримати сплав з декількох металів з різними електродними потенціалами. Зрозуміло, що склад сплаву буде змінюватися залежно від потенціалу електрода, у випадку двох подібних реакцій зміна електродного потенціалу спричинить лише незначну зміну складу отриманого сплаву. У випадку реакцій, які перебігають за різними механізмами, незначна зміна потенціалу призводить до різкої зміни складу сплаву. Під час осадження сплавів присутні термодинамічні ефекти, а склад і властивості покривів залежать від складу розчину та концентрації іонів.

Зазначимо, що застосування магнітного поля під час електроосадження дає можливість отримувати сплави з різноманітними і покращеними експлуатаційними властивостями [16]. Дослідженнями [17, 18 – 20] встановлено, що наявність постійного магнітного поля суттєво впливає на морфологію наноструктурних сплавів, а парамагнітні метали, які осаджуються самостійно, можуть бути електроосаджені за присутності феромагнітних металів за присутності магнітного поля.

Автори [21] вивчали потенціостатичне осадження сплавів Co-Fe в магнітному полі до 1 Тл з розчинів $CoSO_4$, $FeSO_4$ і Na_2SO_4 на платиновому робочому електроді. У випадку магнітного поля, паралельного поверхні електрода, гранична густина струму та швидкість осадження збільшуються, а в полі, перпендикулярному робочій поверхні електрода, змін граничної густини струму та швидкості осадження не зафіксовано. При високому потенціалі (− 1600 mV за ртутно-сульфатним електродом порівняння) наявність магнітного поля призводить до інгібування більш благородного металу, яке зростає разом із збільшенням концентрації іонів заліза в розчині.

Досліджено вплив постійного магнітного поля на електроосадження кобальтових сплавів за постійного магнітного поля з напруженістю від 0 до 1,2 Тл, прикладеного перпендикулярно або паралельно поверхні електрода. Електроосадження сплавів проводили з розчинів $CoSO_4$ (основний інгредієнт), Na_2MoO_4 і Na_2WO_4 з добавками (цитрат натрію, ЕДТА, сульфатна кислота). Встановлено, що сплави Co-W, Co-Mo, Co-Mo-W, осаджені за присутності магнітного поля, були більш гладкими, щільними та суцільними, ніж у відсутності поля. Зерна, утворені в присутності постійного магнітного поля, були меншими за розмірами. У дослідженнях [18, 20, 22] кореспондується збільшення вмісту основного інгредієнта – кобальту під дією постійного магнітного поля. Дослідження сплаву Co-Mo-W [19] показало, що зміна складу сплаву залежать від концентрації інгредієнтів в електроліті, і можна припустити, що наявність магнітних полів не впливає на їх вміст. У сплавах Co-W [18], нанесених під впливом постійного магнітного поля, спостерігалося відхилення в деяких площинах кристала. Кут відхилення залежить від величини магнітного поля і становить від 15° до 20°. Автори [23] досліджували вплив магнітного поля на потенціостатичне осадження сплавів Co-Ni-Mo на платиновому дисковому електроді. Використано різні концентрації $Na_3C_6H_5O_4$, $Na_2MoO_4 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ та $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ у досліджуваних розчинах. Помічено, що після осадження сплаву в магнітному полі, паралельному поверхні електрода, вміст кобальту збільшився, а вміст нікелю зменшився. Густина струму зростала в присутності магнітного поля. Електорно-мікроскопічними дослідженнями встановлено, що поверхня сплавів стала більш гладкою та компактною, а розмір зерен зменшився. Як спостерігалося в усіх дослідженнях щодо сплавів з кобальтом, як основним інгредієнтом електроліту, кількість цього феромагнітного металу в сплаві, електроосадженому під впливом постійного магнітного поля, завжди була більшою, ніж без впливу магнітного поля. Причиною цього явища може бути швидкість транспортування частинок кобальту, яка збільшується через магнітну конвекцію. Потенціал осадження менш благородних металів змінюється через взаємодію між компонентами, і стає можливим спільне осадження кобальту та інших металів [23]. Інша ситуація у випадку сплаву з двома феромагнітними металами [21]. При високому потенціалі кількість більш благородного металу була нижчою в сплаві, осадженому в магнітному полі, що може бути пов'язано з утворенням гідроксидів металів [24]. При осадженні металевих сплавів існує кілька характерних ефектів прикладеного магнітного поля. По-перше, у цитованих дослідженнях товщина сплаву була меншою під дією магнітного поля, прикладеного перпендикулярно до поверхні електрода, що викликане зменшенням товщини дифузійного шару, оскільки сила Лоренца діє на іони та викликає збільшення швидкості масопереносу та виділення водню. Посилення тенденції до виділення водню призводить до зменшення товщини покривів. Це явище не виражено в паралельному магнітному полі. По-друге, підвищення твердості сплавів зумовлене магнітогідродинамічним ефектом [25] – підвищення однорідності поверхні викликає рух дислокацій, що призводить до зміцнення покриття. Підвищена шорсткість покриттів, отриманих у сильному магнітному полі, також може бути викликана посиленим виділенням водню.

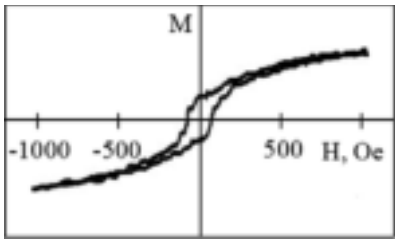
Різноманітність використань постійного магнітного поля відкриває перспективи його застосування в багатьох галузях промисловості, науки, медицини. Із наведеного можна зробити декілька важливих висновків. Прискорення швидкості електроосадження металевих сплавів під впливом магнітного поля створює можливості для поліпшення властивостей металевих покривів, зокрема, можна очікувати підвищення корозійної стійкості металів. Однак вплив постійного магнітного поля на більш складні процеси досі не до кінця вивчений. Пошук вирішення цієї проблеми та нових застосувань постійного магнітного поля може бути цікавим для різних наукових напрямків досліджень.

Матеріали та методи. Магнітні властивості тернарних покриттів, безумовно, залежать від загального вмісту заліза і кобальту та фазового складу

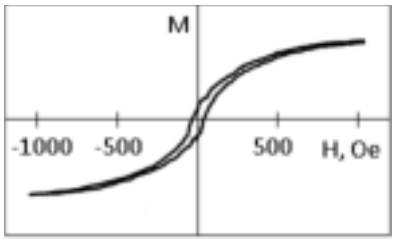
матеріалів, однак слід враховувати і анізотропію властивостей тонких плівок [26].

Оскільки вміст сплавотвірних металів у сплаві змінюється від підкладки до поверхневих шарів покриву, вбачається доцільним визначення залежності магнітних властивостей від товщини осаду, що дозволить отримати додаткову інформацію щодо структури сплавів і визначити можливі галузі застосування синтезованих матеріалів.

Потрійні покриви наносили на мідну підкладку. Попередня підготовка поверхні зразків включала механічне полірування, знежирення, хімічне травлення в суміші 50 % нітратної та 50 % сульфатної кислот, ретельне промивання дистильованою водою та висушування. Покриви Fe-Co-W і Fe-Co-Mo були сформовані з комплексної ванни, що містить сульфат заліза (III) 0,050 – 0,075 М, сульфат кобальту 0,15 – 0,20 М, вольфрамат натрію (молібдат натрію) 0,06 М, цитрат натрію 0,4 – 0,5 М, сульфат натрію 0,15 М і кислота борна 0,1 М. Усі електроліти готували з аналітично чистих реактивів, розчинених у невеликій кількості дистильованої води з наступним перемішуванням розчинів у певній послідовності, виходячи з результатів дослідження іонної рівноваги [27]. Значення pH регулювали в межах 4,0 – 4,6 додаванням сульфатної кислоти або гідроксиду натрію. Кислотність розчинів контролювали pH-метром pH-150M зі скляним електродом ЕСЛ-6307. Температуру електроліту під час осадження змінювали в діапазоні 25 – 35 °С. Плівки Fe-Co-W(Mo) наносилися двома режимами: постійним струмом з густиною струму 2 – 5 А/дм^2 та імпульсним струмом з амплітудою 4 – 6 А·дм$^{-2}$ при діапазоні часу імпульс/пауза 2 – 50 мс [28]. Як планарні аноди використовували пластини зі сталі AISI 304; співвідношення площ катода та анода становило 1:10, об'ємну густину струму підтримували на рівні 2 А/дм^3. Хімічний склад покривів визначали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) [29] на електронно-зондовому мікроаналізаторі Oxford INCA Energy 350, інтегрованому в систему SEM. Рентгенівське випромінювання збуджувалося опроміненням зразків пучком електронів з енергією 15 кеВ. Вміст компонентів (у перерахунку на метал) в покриттях представлено в ат. %. Структуру осадів досліджували методом рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі (ДРОН-2.0) у випромінюванні кобальтового анода та CuKα-випромінювання. Рентгенограми записували в дискретному режимі з кроком 2θ = 0,1° з експозицією в кожній точці 20 с; робоча напруга становила 35 кВ, струм – 20 мА. Мікротвердість Hμ вимірювали приладом ПМТ-3 з алмазною пірамідкою при навантаженні 50 г і 100 г; діагональ відбитка вимірювали окулярним мікрометром МОБ-1-15 (збільшення мікроскопа – ×500). Магнітні характеристики тонких плівок Fe-Co-Mo(W) вимірювали за допомогою вібраційного магнітометра в полях до 5000 Ое. Коерцитивну силу Hc і поле насичення Hs визначали петлями гістерезису, виміряними в полях, прикладених у площині зразка.



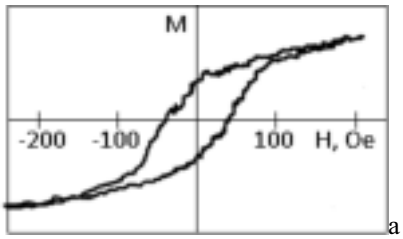
а



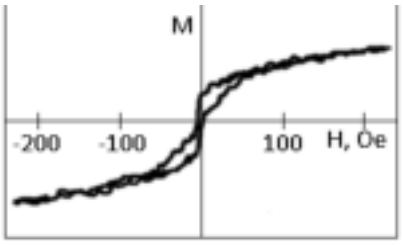
б

Результати та обговорення. Для оцінки магнітних властивостей обрано зразки покривів Fe-Co-W і Fe-Co-Mo, осаджених уніполярним імпульсним струмом за різної тривалості електролізу, що зумовлює відмінності товщини і розподілу компонентів. Оцінку магнітних властивостей досліджуваних зразків покривів здійснювали за величинами коерцитивної сили H_c, намагніченості насиченості σ_S і залишкової намагніченості σ_R, визначених за отриманими петлями гістерезису (рис. 1, 2).

Рисунок 1 – Петлі гістерезису покриття Fe-Co-W за тривалості електролізу: *а* –1 хв, *б* –10 хв



а



б

Рисунок 2 – Петлі гістерезису покриття Fe-Co-Mo за тривалості електролізу: *а* –1 хв, *б* –10 хв

Експеримент проводили при кімнатній температурі із застосуванням вібраційного магнітометру у полях в межах від 1000 Ое до 5000 Ое. Чутливість приладу становила 0,1 Гс·см^3·г$^{-1}$, похибка

вимірювань магнітних характеристик ± 2 %. Лінії поля були направлені паралельно поверхні плівки.

Результати досліджень [29] демонструють нелінійне зростання магнітних моментів, що відносяться до одиниці поверхні (M/S), зі збільшенням тривалості осадження (рис. 3).

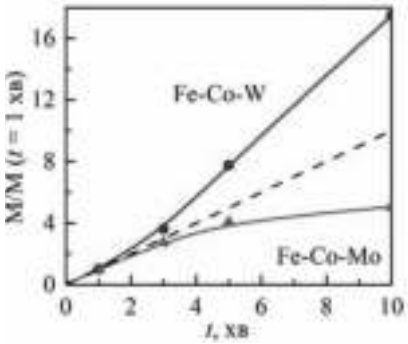


Рисунок 3 – Відносне змінення магнітного моменту покриттів Fe-Co-W і Fe-Co-Mo залежно від часу осадження

Швидкість змінення M/S прискорюється в сплавах, які містять вольфрам, і сповільнюється у молібденвмісних тернарних покривах. Як відомо, намагніченість насичення зменшується зі збільшенням вмісту немагнітного легуючого компоненту [30]. Отже, слід очікувати нерівномірного розподілу феромагнітних фаз за товщиною покриву для зразків зі збільшенням часу осадження. У системах, що містять вольфрам, кількість феромагнітних фаз зростає у поверхневих шарах покриву, а у молібденвмісних системах – навпаки зменшується. Якісно це відбиває змінення вмісту вольфраму (молібдену) за профілем перетину покриття по нормалі до поверхні. Водночас, кількісні оцінки намагніченості сплавів, проведені у припущенні, що сплав є однорідною сумішшю хаотично упакованих двох видів магнітних і одного виду немагнітних атомів (модель щільної випадкової упаковки твердих сфер), становлять більш високі значення, ніж розраховані на основі експериментально отриманих значень магнітного моменту і товщині покриттів. Так, для аморфного сплаву величина спонтанної намагніченості визначається як співвідношення добутку середньої густини сплаву на середній магнітний момент, який визначається тільки величиною магнітного моменту магнітних атомів і їх концентрацією в сплаві, до середньої атомної молярної маси даного складу сплаву [31].

Оцінки спонтанної намагніченості, атомної концентрації компонентів і розрахункових величин середньої густини сплавів (~ 9,4 – 9,8 г/см^3 для Fe-Co-W і ~ 8,4 г/см^3 для Fe-Co-Mo) та середньої молярної маси (70 г/моль і 62 г/моль відповідно) при $\beta = 1$ показують значення намагніченості в межах ~ 1320 – 1380 Гс для зразків покриву, що містить вольфрам, та ~ 1290 – 1350 Гс для покривівв Fe-Co-Mo. Проте, значення намагніченості, розраховані за експериментально встановленими магнітними моментами в полях, де досягається стан, близький до магнітного насичення, становили менше ніж 680 Гс для вольфрамвмісних і менше ніж 90 Гс для молібденвмісних покриттів. Така розбіжність розрахунків і експериментальних даних пов’язана з тим, що будова реальних аморфних покриттів істотно відрізняється від системи рівномірно розподілених різновидних атомів.

Відомо [32, 33], що металургійні сплави аналогічного складу в стані термодинамічної рівноваги складаються з нанодисперсних феромагнітних фаз (твердих розчинів вольфраму і молібдену в α-Fe та Co) і слабомагнітних (парамагнітних) фаз, таких як інтерметаліди типу μ-фази Fe_2W, Fe_7W_2, CoW, Co_3W (на рис. 4 позначена як θ-фаза).

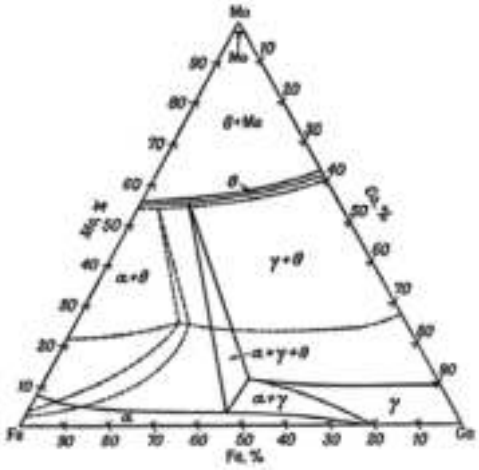
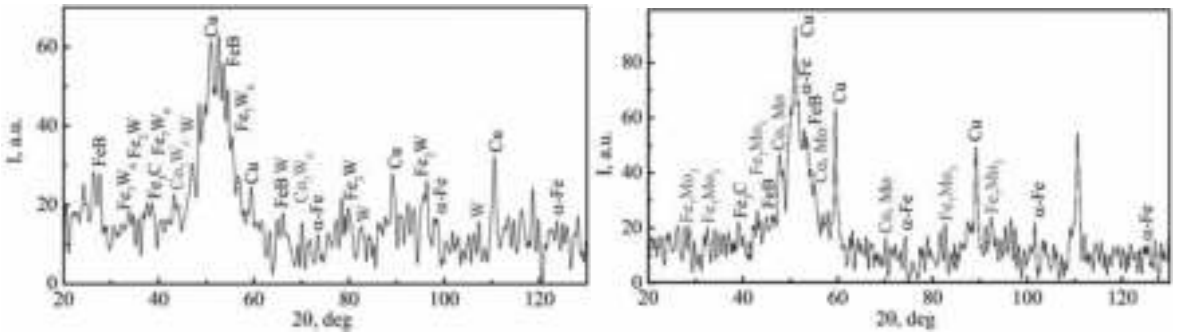


Рисунок 4 – Діаграма фазових рівноваг металургійних сплавів систем Fe-Co-Mo (W) при 20 °С (суцільні лінії) та при 1300 °С (пунктирні лінії) [32]

Отримані результати дозволяють зробити припущення, що у нерівноважному процесі електроосадження в тернарних сплавах утворюються кластери з подібним ближнім порядком, характерним для низки інтерметалевих немагнітних сполук, що зумовлює зниження намагніченості насичення сплаву. На користь цього припущення свідчать дифрактограми, отримані для покриттів Fe-Co-W і Fe-Co-Mo, осаджених імпульсним електролізом (рис. 5), на яких виявляються фази інтерметалідів різного складу.



а б

Рисунок 5 – XRD-спектри сплавів:
а – сплав Fe-Co-W, осаджений імпульсним струмом, i = 5 А/дм^2, $t_i/t_п$ = 5 мс/5 мс,
б – сплав Fe-Co-Mo, осаджений імпульсним струмом, i = 3 А/дм^2, $t_i/t_п$ = 2 мс/5 мс

Аналіз петель гістерезису виявляє суттєві відмінності в магнітній поведінці сплавів Fe-Co-W і Fe-Co-Mo (рис. 1, 2). Для обох сплавів в інтервалі насичення спостерігається згладжування петлі гістерезису, що підтверджує формування аморфної структури. Проте, ефект згладжування форми петлі гістерезису для плівки Fe-Co-Mo виявляється менш вираженим, ніж для Fe-Co-W. Форма петлі гістерезису сплаву Fe-Co-W дещо змінюється при збільшенні часу осадження, але спостерігається поступове зменшення коерцитивної сили H_C від 70 Ое до 30 Ое. Навпаки, форма петлі гістерезису сплаву Fe-Co-Mo суттєво трансформується з часом електролізу: спостерігається ступінчастий характер насичення як намагнічування, так і розмагнічування, який стає більш вираженим зі збільшенням часу осадження. Це свідчить про формування в покриві двох магнітних фаз симбатно товщині одержаного осаду. Величина коерцитивної сили покриву Fe-Co-Mo істотно зменшується за тривалості осадження більше 3 хв і не перевищує 10 Ое [34].

Як відомо, величина коерцитивної сили аморфних і кристалічних матеріалів визначається одними й тими ж чинниками. При перемагнічуванні шляхом зміщення доменних меж розглядаються різні варіанти закріплення цих меж на неоднорідностях різного виду. Так, в аморфних плівках, отриманих загартуванням з розплаву, величина коерцитивної сили складається з внесків від флуктуацій обмінної взаємодії і локальної анізотропії, хімічного ближнього порядку, нерівностей поверхні, а в сплавах з ненульовий константою магнітострикції – також від неоднорідностей напружень всередині матеріалу. При цьому кількісний внесок двох останніх чинників у величину коерцитивної сили вважається найсуттєвішим. Формули для розрахунку кожної складової досить складні, але показано, що внесок поверхневої складової в H_C змінюється прямо

пропорційно відношенню локальної нерівності до товщини шару (тобто, при збільшенні товщини і збереженні рельєфу коерцитивної сила має зменшуватись). Неоднорідності внутрішніх напружень пов'язані з існуванням вільного об'єму, що утворюється при загартуванні розплаву, і ця складова коерцитивної сили пропорційна щільності таких ділянок. Слід очікувати, що такі ж, але більш виражені, чинники впливають на величину коерцитивної сили в аморфних електролітичних покриттях. Паралельна реакція виділення водню сприяє появі ділянок вільного об'єму та полів напружень. Покриви Fe-Co-W характеризуються більш високими значеннями H_C порівняно з аморфними сплавами, в яких немагнітним компонентом виступають елементи P, B, Si. Вірогідно, для сплаву Fe-Co-W великі кластери, що мають композиційний порядок, подібний до розташуванню атомів у парамагнітній інтерметалевій фазі з вольфрамом, поряд з шорсткістю поверхні і вільним об'ємом, відіграють помітну роль у перемагнічуванні.

Висновок. Отримані результати дозволяють віднести одержані гальванічні сплави Fe-Co-W до магнітотвердих, а Fe-Co-Mo – до магнітом'яких матеріалів, що у поєднанні з високою мікротвердістю відкриває перспективи для використання таких систем у виробництві магнітних елементів головок для запису і відтворення інформації та мікроелектромеханічних систем, відповідно. Можна очікувати, що при електроосадженні означених покривів у магнітному полі функціональні влатсивостісплавів будуть детермінуватись напруженістю поля і його орієнтованістю відносно площин електродів.

Список літератури

1. Monzon L.M.A., Coey J.M.D. Magnetic fields in electrochemistry: the Lorentz force. A mini-review. *Electrochem. Commun*. 2014. No 42. Pp. 38-41.

2. Kołodziejczyk K., Miękoś E., Zieliński M., Jaksender M., Szczukocki D., Czarny K., Krawczyk B. Influence of constant magnetic field on electrodeposition of metals, alloys, conductive polymers, and organic reactions. *J. Sol. St. Electrochem.* 2018. Vol. 22, Iss. 6. Pp. 1629-1647.

3. Fahidy T.Z. Magnetoelectrolysis. *J. Appl. Electrochem.* 1983. Vol. 13, Iss. 5. Pp. 553-563.

4 . Tacken R.A., Janssen L.J.J. Applications of magnetoelectrolysis. *J. Appl. Electrochem.* 1995. Vol. 25, Iss. 1. Pp. 1-5.

5. Yang X., Eckert K., Mühlenhoff S., Uhlemann M., Odenbach S. Pulse magnetoelectrolysis. *Elecrochem. Commun.* 2009. Vol. 11, No 2. Pp. 318-322.

6. Mühlenhoff S., Mutschke G., Koschichow D., Yang X., Bund A., Fröhlich J., Odenbach S., Eckert K. Lorentz-force-driven convection during copper magnetoelectrolysis in the presence of a supporting buoyancy force. *Electrochim. Acta.* 2012. No 69. Pp. 209-219.

7. Mousavi M.S., Farhadi M., Sedighi K. Effect of non-uniform magnetic field on biomagnetic fluid flow in a 3D channel. *Appl. Math. Model.* 2016. Vol. 40, No 15-16. Pp. 7336-7348.

8. Uzir M.H., Sudibyo N., Aziz M., Othman R. Magneto-electrodeposition of tin dendrites. *Surf. Coat. Tech.* 2015. No 264. Pp.66-71.

9. Ganesh V., Vijayaraghavan D., Lakshminarayanan V. Fine grain growth of nickel electrodeposit: effect of applied magnetic field during deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 240, No 1-4. Pp. 286-295.

10. Matsushima H., Nohira T., Mogi I., Ito Y. Effects of magnetic fields on iron electrodeposition. *Surf. Coat. Tech.* 2004. Vol. 179, No 2-3. Pp. 245-251.

11. Koza J., Uhlemann M., Gebert A., Schultz L. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of iron. *J. Solid State Electrochem.* 2008. Vol. 12, Iss. 2. Pp. 181-192.

12. Krause A., Uhlemann M., Gebert A., Schultz L. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of cobalt. *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 49, Iss. 24. Pp. 4127-4134.

13. Matsushima H., Ispas A., Bund A., Plieth W., Fukunaka Y. Magnetic field effects on microstructural variation of electrodeposited cobalt films. *J. Solid State Electrochem.* 2007. Vol. 11, Iss. 6. Pp. 737-743.

14. Devos O., Aaboubi O., Chopart J.P., Olivier A. Is there a magnetic field effect on electrochemical kinetics? *J. Phys. Chem. A*. 2000. Vol. 104, Iss. 7. Pp. 1544-1548.

15. Matsushima H., Bund A., Plieth W., Kikuchi S., Fukunaka Y. Copper electrodeposition in a magnetic field. *Electrochim. Acta.* 2007. Vol. 53, Iss. 1. Pp. 161-166.

16. Łosiewicz B., Napłoszek I., Popczyk M., Budniok A. Characterization of Composite Coatings Obtained by Electrodeposition. *Solid State Phenomena*. 2015. Vol. 228. Pp. 49-57.

17. Zieliński M. Positive and negative aspects of electrode reactions of hydrogen evolution and the influence of a constant magnetic field. *J. Adv. Chem. Eng*. 2014. Vol. 4, Iss. 2. P. 1000106.

18. Zieliński M. Effects of constant magnetic field on the electrodeposition reactions and cobalt – tungsten alloy structure. *Mat. Chem. Phys.* 2013. Vol. 141, Iss. 1. Pp. 370-377.

19. Zieliński M. Influence of constant magnetic field on the electrodeposition of cobalt and cobalt alloys. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8, Iss. 11. Pp. 12192-12204.

20. Zieliński M., Miękoś E. Influence of constant magnetic field on the electrodeposition of Co – Mo – W alloys. *J. Appl. Electrochem.* 2008. Vol. 38, Iss. 12. Pp. 1771-1778.

21. Koza J.A., Uhlemann M., Gebert A., Schultz L. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of Co – Fe alloys. *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 53, Iss. 16. Pp. 5344-5353.

22. Zieliński M., Miękoś E., Szczukocki D., Dałkowski R., Leniart A., Krawczyk B., Juszczak R. Effects of constant magnetic field on electrodeposition of Co – W – Cu alloy. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. Vol. 10, Iss. 5. Pp. 4146-4154.

23. Aaboubi O., Msellak K. Magnetic field effects on the electrodeposition of Co – Ni – Mo alloys. *Appl. Surf. Sci.* 2017. No 396. Pp. 375-383.

24. Якименко Г.Я., Артеменко В.М. *Технічна електрохімія* / У 5 ч. Ч. 3. *Гальванічні виробництва*. Харків : НТУ «ХПІ», 2006. 272 с.

25. Rao V.R., Bangera K.V., Chitharanjan Hegde A. Magnetically induced electrodeposition of Zn – Ni alloy coatings and their corrosion behaviors. *J. Magn. Magn. Mat.* 2013. No 345. Pp. 48-54.

26. Proskurina V.O., Yermolenko I.Yu., Zyubanova S.I., Shipkova I.G., Avramenko B.A., Sachanova Yu.I. Internal stresses and magnetic properties of Fe-Co electrolytic coatings. *Funct. Mater.* 2017. Vol. 24, No 3. Pp. 1-7.

27. Єрмоленко І.Ю. Пат. 108610, Україна. *Електроліт для нанесення покриттів сплавом залізо – кобальт – молібден*. 2016.

28. Єрмоленко І.Ю. Пат. 110884, Україна. *Спосіб одержання електролітичних покриттів залізо – кобальт – молібден*. 2016.

29. Єрмоленко І.Ю., Ведь М.В., Каракуркчі Г.В., Сахненко М.Д. *Гальванічні покриття тернарними сплавами заліза: формування, властивості*. Харків : Бровін О.В., 2019. 247 с.

30. Myung N.V., Park D.Y., Yoo B.Y., Sumodjo P.T.A. Development of Electroplated Magnetic Materials for MEMS. *J. Magn. Mater.* 2003. Vol. 265. Pp. 189-198.

31. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. Москва: Металлургия, 1987. 328 с.

32. Бозорт Р.М. Ферромагнетизм. Москва: Иностранная литература, 1956. 785 с.

33. Guillermet A.F. Thermodynamic calculation of the Fe – Co – W phase diagram. *Z. Metallkd*, 1988. Vol. 79, No 10. Pp. 633-642/

34. Yermolenko I.Y., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Shipkova I.G., Zyubanova S.I. Nanostructured magnetic films based on iron with refractory metals. *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. Vol. 475. P. 115–120.

References

1. Monzon L.M.A., Coey J.M.D. Magnetic fields in electrochemistry: the Lorentz force. A mini-review. *Electrochem. Commun*. 2014. No 42. Pp. 38-41.

2. Kołodziejczyk K., Miękoś E., Zieliński M., Jaksender M., Szczukocki D., Czarny K., Krawczyk B. Influence of constant magnetic field on electrodeposition of metals, alloys, conductive polymers, and organic reactions. *J. Sol. St. Electrochem*. 2018. Vol. 22, Iss. 6. Pp. 1629-1647.

3. Fahidy T.Z. Magnetoelectrolysis. *J. Appl. Electrochem.* 1983. Vol. 13, Iss. 5. Pp. 553-563.

4 . Tacken R.A., Janssen L.J.J. Applications of magnetoelectrolysis. *J. Appl. Electrochem.* 1995. Vol. 25, Iss. 1. Pp. 1-5.

5. Yang X., Eckert K., Mühlenhoff S., Uhlemann M., Odenbach S. Pulse magnetoelectrolysis. *Elecrochem. Commun.* 2009. Vol. 11, No 2. Pp. 318-322.

6. Mühlenhoff S., Mutschke G., Koschichow D., Yang X., Bund A., Fröhlich J., Odenbach S., Eckert K. Lorentz-force-driven convection during copper magnetoelectrolysis in the presence of a supporting buoyancy force. *Electrochim. Acta.* 2012. No 69. Pp. 209-219.

7. Mousavi M.S., Farhadi M., Sedighi K. Effect of non-uniform magnetic field on biomagnetic fluid flow in a 3D channel. *Appl. Math. Model.* 2016. Vol. 40, No 15-16. Pp. 7336-7348.

8. Uzir M.H., Sudibyo N., Aziz M., Othman R. Magneto-electrodeposition of tin dendrites. *Surf. Coat. Tech.* 2015. No 264. Pp.66-71.

9. Ganesh V., Vijayaraghavan D., Lakshminarayanan V. Fine grain growth of nickel electrodeposit: effect of applied magnetic field during deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 240, No 1-4. Pp. 286-295.

10. Matsushima H., Nohira T., Mogi I., Ito Y. Effects of magnetic fields on iron electrodeposition. *Surf. Coat. Tech.* 2004. Vol. 179, No 2-3. Pp. 245-251.

11. Koza J., Uhlemann M., Gebert A., Schultz L. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of iron. *J. Solid State Electrochem.* 2008. Vol. 12, Iss. 2. Pp. 181-192.

12. Krause A., Uhlemann M., Gebert A., Schultz L. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of cobalt. *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 49, Iss. 24. Pp. 4127-4134.

13. Matsushima H., Ispas A., Bund A., Plieth W., Fukunaka Y. Magnetic field effects on microstructural variation of electrodeposited cobalt films. *J. Solid State Electrochem.* 2007. Vol. 11, Iss. 6. Pp. 737-743.

14. Devos O., Aaboubi O., Chopart J.P., Olivier A. Is there a magnetic field effect on electrochemical kinetics? *J. Phys. Chem. A*. 2000. Vol. 104, Iss. 7. Pp. 1544-1548.

15. Matsushima H., Bund A., Plieth W., Kikuchi S., Fukunaka Y. Copper electrodeposition in a magnetic field. *Electrochim. Acta.* 2007. Vol. 53, Iss. 1. Pp. 161-166.

16. Łosiewicz B., Napłoszek I., Popczyk M., Budniok A. Characterization of Composite Coatings Obtained by Electrodeposition. *Solid State Phenomena*. 2015. Vol. 228. Pp. 49-57.

17. Zieliński M. Positive and negative aspects of electrode reactions of hydrogen evolution and the influence of a constant magnetic field. *J. Adv. Chem. Eng*. 2014. Vol. 4, Iss. 2. P. 1000106.

18. Zieliński M. Effects of constant magnetic field on the electrodeposition reactions and cobalt – tungsten alloy structure. *Mat. Chem. Phys.* 2013. Vol. 141, Iss. 1. Pp. 370-377.

19. Zieliński M. Influence of constant magnetic field on the electrodeposition of cobalt and cobalt alloys. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8, Iss. 11. Pp. 12192-12204.

20. Zieliński M., Miękoś E. Influence of constant magnetic field on the electrodeposition of Co – Mo – W alloys. *J. Appl. Electrochem.* 2008. Vol. 38, Iss. 12. Pp. 1771-1778.

21. Koza J.A., Uhlemann M., Gebert A., Schultz L. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of Co – Fe alloys. *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 53, Iss. 16. Pp. 5344-5353.

22. Zieliński M., Miękoś E., Szczukocki D., Dałkowski R., Leniart A., Krawczyk B., Juszczak R. Effects of constant magnetic field on electrodeposition of Co – W – Cu alloy. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. Vol. 10, Iss. 5. Pp. 4146-4154.

23. Aaboubi O., Msellak K. Magnetic field effects on the electrodeposition of Co – Ni – Mo alloys. *Appl. Surf. Sci.* 2017. No 396. Pp. 375-383.

24. Yakymenko H.Ya., Artemenko V.M. *Tehnichna elektrohimiya* [Technical electrochemistry] / In 5 vol. Vol.3 *Halvanichni vyrobnytstva* [Halvanic productions]. Kharkiv : NTU «KhPI», 2006. 272 p.

25. Rao V.R., Bangera K.V., Chitharanjan Hegde A. Magnetically induced electrodeposition of Zn – Ni alloy coatings and their corrosion behaviors. *J. Magn. Magn. Mat.* 2013. No 345. Pp. 48-54.

26. Proskurina V.O., Yermolenko I.Yu., Zyubanova S.I., Shipkova I.G., Avramenko B.A., Sachanova Yu.I. Internal stresses and magnetic properties of Fe-Co electrolytic coatings. *Funct. Mater.* 2017. Vol. 24, No 3. Pp. 1-7.

27. Yermolenko I.Yu. *Elektrolit dlia nanesennia pokryttiv splavom zalizo – kobalt – molibden* [Electrolyte for coating with an iron – cobalt – molybdenum alloy]. Patent UA, no 108610, 2016.

28. Yermolenko I.Yu. *Sposib oderzhannia elektrolitychnykh pokryttiv zalizo – kobalt – molibden* [The method of obtaining iron – cobalt – molybdenum electrolytic coatings]. Patent UA, no 110884, 2016.

29. Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Karakurkchi A.V., Sakhnenko M.D. *Halvanichni pokryttia ternarnymy splavamy zaliza: formuvannia, vlastyvosti* [Galvanic coatings with ternary iron alloys: formation, properties]. Kharkiv: Brovin O.V. Publ., 2019. 247 p.

30. Myung N.V., Park D.Y., Yoo B.Y., Sumodjo P.T.A. Development of Electroplated Magnetic Materials for MEMS. *J. Magn. Mater.* 2003. Vol. 265. Pp. 189-198.

31. Sudzuki K., Phydzimori X., Hasimoto K. *Amorphous metals*. (Translate from Japanese. Russ. ed.: Sudzuki K., Fudzimori H., Hasimoto K. *Amorfnye metally*. Moscow: Metallurgy, 1987. 328 p.).

32. Bozorth R.M. *Ferromagnetism*. Toronto, D. Van Nostrand Comp. Publ., 1951. 785 p. (Russ. ed.: Bozort R.M. *Ferromagnetizm*. Moskva: Inostrannaya literatura Publ., 1956. 785 p.).

33. Guillermet A.F. Thermodynamic calculation of the Fe – Co – W phase diagram. *Z. Metallkd*, 1988. Vol. 79, No 10. Pp. 633-642/

34. Yermolenko I.Y., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Shipkova I.G., Zyubanova S.I. Nanostructured magnetic films based on iron with refractory metals. *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. Vol. 475. P. 115–120.

Відомості про авторів / Сведения об атворах / About the Authors

Сахненко Микола Дмитрович (Сахненко Николай Дмитриевич, Sakhnenko Mykola Dmytrovych) – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0002-5525-9525, E-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Єрмоленко Ірина Юріївна (Ермоленко Ирина Юрьевна, Yermolenko Iryna Yuriivna) – доктор технічних наук, старший дослідник, доцент кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0002-5496-9621, E-mail: Iryna.Yermolenko@khpi.edu.ua

Корогодська Алла Миколаївна (Корогодская Алла Николаевна, Korohodska Alla Mykolaivna) – доктор технічних наук, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0002-1534-2180, E-mail: Alla.Korohodska@khpi.edu.ua

Каракуркчі Ганна Володимирівна (Каракуркчи Анна Владимировна, Karakurkchi Hanna Volodymyrivna) – доктор технічних наук, старший дослідник, начальник навчально-методичного відділу, Національний університет оборони України імені Івана Черняховського, м. Київ, Україна, ORCID: 0000-0002-1287-3859, E-mail: anyutikukr@gmail.com

Горохівська Наталя Валентинівна (Гороховская Наталия Валентиновна, Gorohivska Natalia Valentynivna) – аспірант кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0001-7494-175X, E-mail: Natalia.Gorohivska@khpi.edu.ua

УДК 628.33 doi: 1020998/20790821.2022.02.08

Є.В. ПИРОЖЕНКО

КОМБІНОВАНИЙ МЕТОД ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ПИВОВАРНОГО ПІДПРИЄМСТВА МАЛОЇ ПОТУЖНОСТІ

За допомогою запропонованої схеми включення ЕВП, досліджено метод сумісних вимірювань статичних характеристик магнітної рідини: питомої електричної провідності χ_t, магнітної сприйнятливості k_t і температури t магнітної рідини, яку рекомендується застосовувати задля очищення стічних вод пивоварних підприємств. Розроблено комбінований метод очищення та удосконалено відповідну технологічну схему, котра передбачає разом з використанням механічних пристроїв очищення, застосовування для омагнічування зразків стічної води додаткового фільтру, який включає до себе спеціальну зону для введення попередньо розрахованої магнітної рідини. Таким чином, у процесі очищення стічних вод міні-пивоварні запропонованим комбінованим методом, після застосовування методів попереднього механічного очищення, використовують взаємодію стічної води та магнітної рідини: після інтенсивного перемішування суміші крапельки магнітної рідини розчиняються в забрудненнях та утворюється слабомагнітна рідина, яка надходить на магнітний сепаратор задля подальшого очищення. Знайдено раціональне співвідношення стічна вода: магнітна рідина (СВ:МР), СВ:МР = $8{,}7\cdot10^{-3}$: 1. Порівняння даних отриманих за допомогою інформативних методів з даними наведеними у нормативних документах, свідчать про ефективність запропонованого комбінованого метода очищення пивних стоків стосовно норм водовідведення у міську каналізацію, а саме водневий показник pH зменшується в результаті очищення на 34,6%, ХСК в 7,14 рази, $БСК_5$ в 1,52 рази, зважені речовини в 1,52 рази, катіони кальцію Ca2+ в 1,53 рази, катіони магнію Mg2+ в 1,51 рази, загальна жорсткість dH в 1,64 рази, карбонатна жорсткість KH в 1,86 рази.

Ключові слова: магнітна рідина, статичні характеристики, електромагнітний вихоростумовий перетворювач, сумісний вимірювальний контроль, комбінований метод очищення, омагнічування, додатковий фільтр, ,перемішування суміші, слабомагнітна рідина, процес сепарації, раціональне співвідношення.

Е.В. ПИРОЖЕНКО

КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПИВОВАРНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ МАЛОЙ МОЩНОСТИ

С помощью предложенной схемы включения ЭВП, исследован метод совместных измерений статических характеристик магнитной жидкости: удельной электрической проводимости t, магнитной восприимчивости k_t и температуры t магнитной жидкости, которую рекомендуется применять для очистки сточных вод пивоваренных предприятий. Разработан комбинированный метод очистки и усовершенствована соответствующая технологическая схема, которая предусматривает вместе с использованием механических устройств очистки применение для омагничивания образцов сточной воды дополнительного фильтра, который включает в себя специальную зону для введения предварительно рассчитанной магнитной жидкости. Таким образом, в процессе очистки сточных вод мини-пивоварни предложенным комбинированным методом после применения методов предварительной механической очистки, используют взаимодействие сточной воды и магнитной жидкости: после интенсивного перемешивания смеси капельки магнитной жидкости растворяются в загрязнениях и образуется слабомагнитная жидкость, поступающая на магнитный сепаратор для последующей очистки. Найдено рациональное соотношение сточная вода: магнитная жидкость (СВ:МЖ), СВ:МЖ = 8,7·10-3: 1. Сравнение данных, полученных с помощью информативных методов с данными приведенными в нормативных документах, свидетельствуют об эффективности предлагаемого комбинированного метода очистки пивных стоков по нормам водоотведения в городскую канализацию, а именно водородный показатель pH уменьшается в результате очистки на 34,6%, ХСК в 7,14 раза, БСК5 в 1,52 раза, взвешенные вещества в 1,52 раза, катионы кальция Ca2+ в 1 ,53 раза, катионы магния Mg2+ в 1,51 раза, общая жесткость dH в 1,64 раза, карбонатная жесткость KH в 1,86 раза.

Ключевые слова: магнитная жидкость, статические характеристики, электромагнитный вихреструйный преобразователь, совместимый измерительный контроль, комбинированный метод очистки, омагничивание, дополнительный фильтр, перемешивание смеси, слабомагнитная жидкость, процесс сепарации, рациональное соотношение.

Y. PYROZHENKO

COMBINED METHOD OF WASTEWATER TREATMENT OF A SMALL-CAPACITY BREWERY

With the help of the proposed circuit of EMT, the method of simultaneous measurements of the static characteristics of the magnetic fluid: specific electrical conductivity χ_t, magnetic susceptibility k_t and temperature t of the magnetic fluid, which is recommended to be used for wastewater treatment of breweries, was investigated. A combined method of cleaning has been developed and the appropriate technological scheme has been improved, which provides, together with the use of mechanical cleaning devices, the use of an additional filter for magnetizing wastewater samples, which includes a special zone for the introduction of a pre-calculated magnetic liquid. Thus, in the process of wastewater treatment, mini-breweries using the proposed combined method, after applying methods of pre mechanical cleaning, use the wastewater interaction and the magnetic fluid: after intensive stirring of the mixture, the droplets of magnetic fluid dissolve in impurities and a weakly magnetic fluid is formed, which enters the magnetic separator for further cleaning. A rational ratio of wastewater: magnetic fluid (WW:MF), WW:MF = $8{,}7\cdot10^{-3}$: 1 was found. A comparison of the data obtained using informative methods with the data given in the regulatory documents witness the effectiveness of the proposed combined method of beer wastewater treatment in relation to the norms of water discharge into the city sewer, namely, the hydrogen pH indicator decreases as a result of the treatment by 34.6%, COD by 7.14 times, BOD_5 by 1.52 times, suspended substances by 1.52 times, calcium cations Ca2+ by 1.53 times, magnesium cations Mg2+ by 1.51 times, total hardness dH by 1.64 times, carbonate hardness KH by 1, 86 times.

Key words: magnetic fluid, static characteristics, electromagnetic eddy current converter, compatible measuring control, combined method of cleaning, magnetization, additional filter, mixing of the mixture, weakly magnetic fluid, separation process, rational ratio.

© Є.В. Пироженко, 2022

Вступ

На сьогодні міні-пивоварні розташовуються у центральних районах великих міст і навіть у порівняно невеликих населених пунктах, тобто ці підприємства прив'язані в основному до місць споживання пива, саме тому виникає необхідність у дослідженні відповідності показників стічних вод, що скидаються у міську каналізацію нормативним документам, а також у вивченні ефективності природоохоронних заходів задля їхнього застосування у районах населених пунктів. При цьому, в результаті переробки сировини та отримання на виході готової продукції, виробник та споживач здійснюють негативний вплив на навколишнє середовище [1-4]. Стічні води пивоварних виробництв, що надходять на очисні споруди, утворюються на різних стадіях виробничого процесу (затирання солоду, бродіння, кип'ятіння, фільтрація та ін.). Розглядаючи міні-пивоварню відповідно до існуючих схем [5, 6], необхідно відзначити, що стічні води по черзі матимуть то кислий, то лужний склад зі завислими речовинами. Після відповідних досліджень, виявлено утворення кислого стоку після затирання і варіння сусла в сусловарному котлі. Лужний сток утворюється після отримання готового продукту з утворенням органічного осаду. При цьому, в процесі очищення стічних вод і перед скиданням їх в міську каналізацію для раціонального використання реагентів і досягнення допустимого відхилення від нейтральності середовища *pH*, на виході з накопичувальних ємностей кислі і лужні води, слід приймати на обробку окремо, здійснюючи вимірювальний контроль фізико-хімічних параметрів зразків на основі реалізації інформативних багатопараметрових методів [7-9]. У загальному випадку для нейтралізації в кислі води додають лужні реагенти на основі алюмінатів $m\mathrm{CaO}\cdot n\mathrm{Al_2O_3}$ і силікатів кальцію $\mathrm{CaSiO_3}$, вони використовуються для зв'язування іонів водню, що утворюються в результаті гідролізу коагулянтів на основі кислих солей [10, 11]. Для лужних стічних вод використовують нейтралізацію мінеральними кислотами (сірчана $\mathrm{H_2SO_4}$, соляна HCl, азотна $\mathrm{HNO_3}$) [10, 11].

Таким чином, подальших досліджень потребує проблема зменшення антропогенного навантаження за рахунок моделювання пов’язаних з ним процесів руйнування природного середовища районів великих міст, в яких розташовані виробництва пивоварної галузі при реалізації раціональних методів очищення.

Слід визначити, що в даний час особливий інтерес для очищення стічних вод харчових виробництв мають магнітні рідини, які являють собою однорідну суспензію частинок магнетиту на водній основі стабілізовану олеїновою кислотою, перевагами цих рідин є те що вони являються найбільш стійкими і можуть тривалий час зберігати однорідність та магнітні властивості [12-14]. Дисперсною фазою магнітних рідин є частинки фериту, у якості основи магнітних рідин застосовують воду, а у якості стабілізатора, який перешкоджає злипанню частинок магнетиту, застосовують олеїнову кислоту [12-14].

Метою роботи є дослідження комбінованого методу очищення та удосконалення відповідної технологічної схеми, на основі застосування додаткового фільтру доочищення, який передбачає омагнічування стічної води за рахунок введення попередньо розрахованої магнітної рідини.

Матеріали та методи дослідження

Для досягнення мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. Визначити статичні параметри магнітної рідини магнітну сприйнятливість k, питому електричну провідність σ і температуру t у досліджуваному діапазоні температур t = [15 - 35°C].
2. Запропонувати комбінований метод очищення стічних вод, котрий передбачає після попереднього механічного очищення, використання в технологічній схемі очищення додаткового фільтру, який містить спеціальну зону для введення магнітної рідини на водній основі.
3. Навести схему очищення стічних вод міні-пивоварні, яка передбачає омагнічування стічних вод, шляхом додавання магнітної рідини у спеціальний фільтр та подальшому видаленні очищеної води сепаратором.
4. В результаті проведення досліджень процесу очищення пивних стоків на основі запропонованої схеми, знайти раціональне співвідношення стічна вода: магнітна рідина (СВ:МР).

Комбінований метод очищення стічних вод міні-пивоварні

На профільних підприємствах у спеціальних лабораторіях магнітні рідини одержують наступним чином, спочатку магнітний матеріал (ферит заліза $\mathrm{Fe_3O_4}$) подрібнюють у кульовому млині (диспергують) [12, 13]. Потім у спеціальній ємності відбувається змішування основи магнітної рідини, олеїнової кислоти (поверхнево-активної речовини ПАР) та подрібненого порошку (магнітної пудри) [12, 13]. Після цього виконується центрифугування, при цьому для розділення суміші частинок необхідно вибрати набір умов, таких як швидкість обертання, час центрифугування та радіус ротора [15, 16]. Далі проводиться поділ компонентів суміші концентруванням, у результаті підвищується відношення концентрації магнітної пудри до концентрації води, тобто здійснюється від-

ведення основи. Після цього при необхідності застосовують розведення, тобто зменшення концентрації шляхом підведення основи магнітної рідини. На рис.1 наведено алгоритм виготовлення магнітної рідини [12, 13].

Рисунок 1 – Алгоритм виготовлення магнітної рідини

При цьому, якщо є можливість щодо застосування готової магнітної рідини, необхідно спочатку дослідити її основні статичні характеристики: магнітну сприйнятливість k_t, питому електричну провідність σ_t і температуру t (у досліджуваному діапазоні температур t = [15 - 35°C]). Дослідження магнітної рідини здійснюється за допомогою схеми включення прохідного електромагнітного вимірювального перетворювача (ЕВП), яку наведено на рис.2 [17-21]. Досліджуваний зразок магнітної рідини розміщується у ЕВП, схема також передбачає нагрівання зразка у процесі контролю за допомогою розташованого у ЕВП нагрівача [17-21].

Схема включає до себе електромагнітний вимірювальний перетворювач – ЕВП, котушку взаємоіндуктивності – М, вимірювач сумарної ЕРС – V, фазометр – Ф, амперметр – А, генератор – Г, частотомір – Ч, R_0 – зразковий опір.

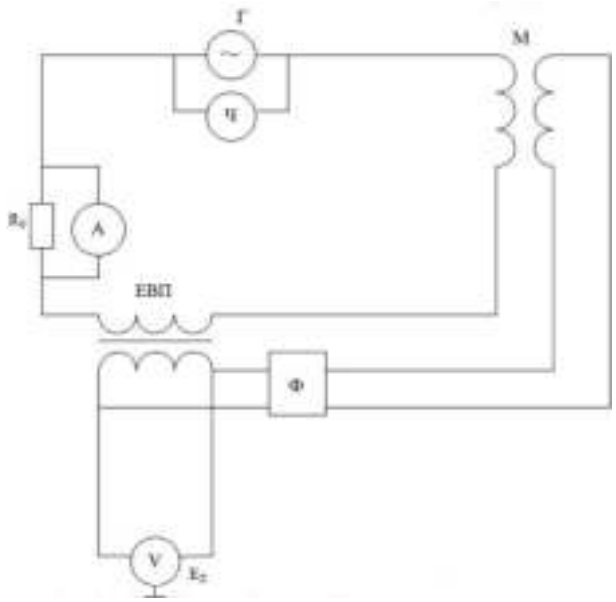


Рисунок 2 – Схема включення ЕВП зі зразком магнітної рідини

Під час здійснення трипараметрових сумісних вимірювань параметрів магнітної рідини, у схемі на рис. 2 здійснюють варіювання частоти електромагнітного поля *f* та реєструють її, при досягненні заданих значень амплітудного компонента сигналу, тобто ЕРС рідини e_{1m} при певної температурі магнітної рідини t_m. Слід визначити, що у цьому випадку, здійснюється порівняння компонентів амплітудного сигналу, тобто виконують порівняння ЕРС e_0 (яку вимірюють до піддавання досліджуваного зразка магнітної рідини нагріву) з ЕРС e_{1m} (тобто значення ЕРС e_{1m} при певної температурі рідини t_m з досліджуваного діапазону температур).

Змінення компонентів сигналів ЕРС і частоти *f* реєструють за допомогою вольтметра V і частотоміра Ч. Слід визначити, що під час реалізації методу, виконується наступна умова

$$\begin{cases} e_0 = e_{1m} = const \\ A = A_1 = const \end{cases} \quad (1)$$

В табл.1 наведено залежності ЕВП зі зразком магнітної рідини, тобто залежності фазового кута зсуву φ_t від узагальненого параметра A_t, $\varphi_t = f(A_t)$ і залежності φ_t від нормованого параметра G_t, (параметр G_t обумовлено проходженням магнітного потоку безпосередньо у зразку рідини, тобто $\varphi_t = f(G_t)$).

Таблиця 1 – Залежності $\varphi_t = f(A_t)$ і $\varphi_t = f(G_t)$

A	G_t	φ_t, град
0,84	0,9936	–5,02
0,86	0,9929	–5,26
0,88	0,9923	–5,50
0,90	0,9916	–5,75
0,92	0,9908	–6,01
0,94	0,9900	–6,26
0,96	0,9892	–6,53
0,98	0,9882	–6,79
1,00	0,9873	–7,07
1,02	0,9863	–7,35

Таким чином, застосовуючи компенсацію ефектів повітряного проміжку при виміряних значеннях частоти магнітного поля *f*, для магнітної рідини вимірюють: ЕРС e_0 і e_{1m}, а також фазовий кут φ_t поміж ними, при початковій температурі магнітної рідини t_0 і температурі з досліджуваного діапазону t_m (з кроком $t_m = 2°C$). Потім знаходять узагальнений параметр А за залежністю $\varphi_t = f(A)$ з досліджуваного діапазону, далі за залежністю $\varphi_t = f(G)$, визначають параметри G_1 і G_{tm} (для початкової температури t_0 і дискретних значеннях температур t_m з досліджуваного температурного діапазону). Після цього вимірюють значення частот f_0 і f_{tm}, після цього за наведеними нижче формулами знаходять чисельні значення відносної магнітної сприйнятливості k_1 і k_t

$$k_1 = \frac{e_{1m}}{e_0 \cdot G_1}, \qquad (2)$$

і

$$k_t = k_1 \cdot \frac{f_0}{f_{tm}} \qquad (3)$$

На частоті електромагнітного поля f_{tm}, формула для визначення питомої електричної провідності χ_t магнітної рідини, має наступний вигляд

$$\chi_t = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{A^2 \cdot e_0 \cdot G_{tm}}{a^2 \cdot \mu_0 \cdot e_{1m} \cdot \pi \cdot f_{tm}} \right), \qquad (4)$$

Температуру магнітної рідини на частоті електромагнітного поля f_{tm}, визначають за формулою

$$t_m = \frac{1}{\alpha} \cdot \left(\frac{f_0 \cdot k_1}{f_{tm} \cdot k_t} - 1 \right) + t_0 \qquad (5)$$

α – температурний коефіцієнт опору; t_0 – початкова температура.

Аналітична залежність частоти електромагнітного поля f від температури t, виглядає наступним чином

$$f_{tm} = \frac{f_0}{(\alpha \cdot (t_m - t_0) + 1)} \qquad (6)$$

В табл. 2, наведено результати вимірювань магнітної сприйнятливості k_t, питомої електричної провідності χ_t і температури t магнітної рідини, яка у подальшому застосовується при реалізації перспективного метода очищення.

Таблиця 2 – Результати вимірювань параметрів k_t, χ_t і t магнітної рідини

$E_2 = 900 \cdot 10^{-3}$ В; $E_0 = 78 \cdot 10^{-3}$ В; $\varphi_2 = 13,98$ град

A_t	f_{tm}, КГц	t, °C	k_t	$\chi_t 10^4$, См/м
1,312	21,731	15,32	34,9	0,286
1,370	20,356	17,26	37,85	0,321
1,423	17,420	18,70	39,61	0,379
1,622	15,044	20,96	43,43	0,408
1,847	14,383	22,87	47,61	0,477
2,031	13,987	25,12	51,15	0,522
2,360	13,085	27,10	54,05	0,640
2,681	12,877	29,04	57,18	0,680
2,990	12,019	30,96	60,17	0,723
3,284	11,178	32,85	64,26	0,870

Технологічні схеми очищення стічних вод підприємств пивоварної галузі відрізняються за методами очищення, складом і конструкцією відповідного обладнання для очищення води і обробки осадів [22, 23].

При реалізації інформативних методів вимірювань фізико-хімічних параметрів зразків стічних вод, підтверджено утворення кислого стоку на виході із заторного і сусловарного чанів, спостереження лужного стоку здійснювалася після отримання готової продукції [21].

Результати

Для реалізації комбінованого методу очищення стічних вод з метою досягнення нормативних показників, які дозволяють здійснювати скид стічних вод пивоварного підприємства в каналізацію, досліджено технологічну схему очищення стічних вод міні-пивоварні, яку наведено на рис. 3.

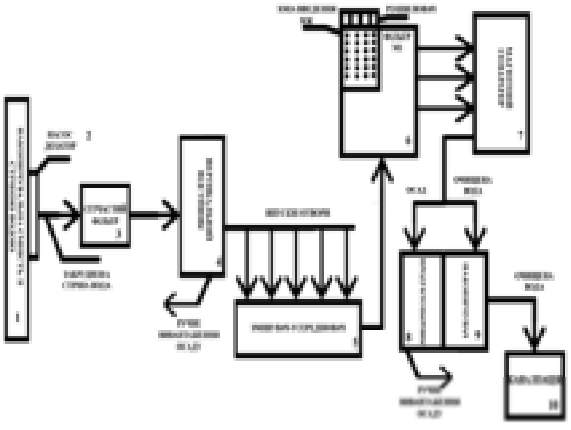


Рисунок 3 – Реалізація комбінованого методу очищення зразків пивних стоків

У відповідності з технологічною схемою очищення стічних вод міні-пивоварні, реалізація запропонованого комбінованого метода здійснюється наступним чином. Спочатку забруднена стічна вода (після відповідного інформативного контролю) з накопичувальної ємності – 1 через насос-дозатор – 2, піддається попередньому механічному очищенню [22, 23] на встановленому нерухомому сітчастому фільтрі – 3, під час такого механічного очищення відбувається видалення суспензій і різноманітних включень (0,5–2 см) та первинне відстоювання. Сітчастий фільтр являє собою нерухому сітку, встановлену впоперек потоку, при цьому коли сітка забивається, її можна витягти і промити водою [22, 23]. Після проходження через сітчастий фільтр потік стічної води надходить на вертикальний відстійник – 4. Для очищення стічних вод міні-пивоварні із добовою продуктивністю від 200 л., пива на добу, у вертикальному відстійнику відбувається відділення осаду. Відстійник включає до себе резервуар і спеціальну камеру для створення ефекту «вирію» в центральній трубці відстійника, камера передбачає конусне днище для накопичення осаду, що утворюється [22, 23]. При цьому тверда фаза, що утворюється, надалі не використовується, саме тому передбачено ручне вивантаження осаду [22, 23]. Для подальшого очищення потоки стічної води надходять на змішувач-усереднювач – 5, через впускні отвори. У змішувачі-усереднювачі відбувається усереднення стоку за рахунок взаємної нейтралізації стічних вод міні-пивоварні кислого та лужного складу, при цьому об'єм устаткування визначається ступенем усереднення витрати пивних стоків [22, 23]

$$V = \sum_{1}^{T} q(T)_{\upsilon^6} \quad (7)$$

де q(T) – погодинні витрати стічних вод; υ^6 – період усереднення.

Після змішувача-усереднювача потік стічної води відводиться на фільтр М1- 6, який передбачає введення магнітної рідини. Таким чином, через спеціальний розпилювач у фільтр зі стічною водою у необхідній кількості подається магнітна рідина в залежності від її магнітних характеристик. Магнітна рідина за рахунок взаємодії зі стічною водою перетворюється у слабомагнітну. При перемішуванні стічної води з магнітною рідиною відбувається вплив на природу фізико-хімічних процесів розчинення і кристалізації, що протікають у воді, та в результаті отримують слабомагнітну рідину. Контроль фізико-хімічних параметрів слабомагнітної рідини, що утворюється, здійснюється за допомогою схеми на рис. 2. В табл. 3, наведено чисельні значення магнітних, електричних та температурних параметрів слабомагнітної рідини, а також діапазони змінення компонентів сигналів ЕВП зі зразком слабомагнітної рідини. Процес очищення пивних стоків залежить від інтенсивності перемішування та якості магнітної рідини (стабільності магнітної рідини, її статичних характеристик та значень намагніченості насичення). Таким чином, в результаті змішування усередненого стоку з магнітною рідиною, утворюється слабомагнітна рідина, яка надалі поступає на магнітний сепаратор -7, задля подальшого очищення та досягнення необхідних значень нормативних параметрів зразків стічних вод до норм водовідведення.

Таблиця 3 – Результати визначення фізико-хімічних параметрів слабомагнітної рідини $E_2 = 10^{-3}$ В; $E_0 = 10^{-3}$ В; φ_2 =14,08

A_t	f_{tm}, Гц	t, °С	k_t	$\chi_t 10^4$, См/м
1,05	1800	15,32	0,2	0,669
1,97	1740	17,26	0,25	0,697
2,91	1670,4	18,70	0,29	0,719
3,66	1618,6	20,96	0,34	0,747
4,21	1558,21	22,87	0,41	0,786
4,67	1480,85	25,12	0,48	0,828
5,11	1410,71	27,10	0,57	0,874
5,84	1329,94	29,04	0,68	0,937
6,19	1242,86	30,96	0,81	1,01
6,59	1153,59	32,85	0,93	1,09

Під час реалізації процесу сепарації, по скляній трубці слабомагнітна рідина проходить через електромагніт магнітного сепаратора [15, 16]. У сепараторі емульсію, що утворюється пропускають через область магнітного поля (магнітне поле інтенсифікує процес витіснення забруднювачів) та вилучають магнітні краплі, знижуючи таким чином, вміст забруднювачів у воді та підвищуючи якість очищення (намагніченість насичення стічних вод становить 0,5-1,5 кА/м). Далі очищена вода надходить у накопичувач -9, та після вимірювань фізико-хімічних параметрів, а також порівняння отриманих результатів з показниками наведеними у нормативних документах [3, 4], скидається в каналізацію -10, також передбачено ручне вивантаження осаду з продуктозбірника -8.

Після визначення фізико-хімічних параметрів зразків стічних вод еталонними та запропонованими безеталонними електромагнітними інформативними методами (відбір зразків здійснювався у накопичувальної ємності-9), отримані чисельні данні фізико-хімічних параметрів зразка стічних вод було зведено у табл. 4.

Таблиця 4 – Фізико-хімічні параметри зразка стічних вод міні-пивоварні після реалізації запропонованого метода очищення

Показники	Усереднений склад стоку
Температура t, °С	25
pH	8,1
ХСК, мгO_2/л	500
$БСК_5$, мгO_2/л	210
Зважені речовини, мг/л	250
Ca2+, мг/л	60
Mg2+, мг/л	15,8
Жорсткість загальна (dGH), мг/л	350
Карбонатна жорсткість (KH), мг/л	260
Азот загальний, мг/л	не норм
Фосфор (у перерахунку на P_2O_5), мг/л	не норм
Хлориди, мг/л	288,03
Сульфати, мг/л	202,72

Таким чином, питома електрична провідність χ зразків стічних вод після додавання магнітної рідини, суттєво знижується, що свідчить про зменшення числа іонів за рахунок кристалізації солей жорсткості. У свою чергу, виникнення кристалів внаслідок омагнічування, призводить до суттєвого зниження жорсткості пивних стоків, а також до розчинення забруднень і, як наслідок, до підвищення очищення зразків стічних вод. Вплив магнітної рідини (яка вводиться у відповідний фільтр) на загальну жорсткість стічних вод, які упереміж мають кислий або лужний склад, дає можливість підвищити ефективність очищення пивних стоків за рахунок значного зменшення концентрацій розчинених у воді катіонів Ca2+ і Mg2+ при виникненні процесу кристалізації та зменшенні розмірів кристалів (при виміряних значеннях температури t з досліджуваного діапазону). Слід визначити, що при значних концентраціях магнітної рідини забруднення витягуються недостатнім чином (незалежно від часу взаємодії), що призводить до перевитрати магнітної рідини. У той же час, при малих концентраціях магнітної рідини – немає достатнього тяжіння між частинками, що призводить до неповного очищення пивних стоків. В результаті випробувань встановлено раціональне співвідношення стічна вода: магнітна рідина (СВ:МР), СВ:МР = $8{,}7 \cdot 10^{-3}$: 1.

Порівняння даних, з нормативними документами [3, 4], свідчать про ефективність запропонованого комбінованого метода очищення пивних стоків стосовно норм водовідведення у міську каналізацію, а саме водневий показник pH зменшується в результаті очищення на 34,6%, ХСК в 7,14 рази, $БСК_5$ в 1,52 рази, зважені речовини в 1,52 рази, катіони кальцію Ca2+ в 1,53 рази, катіони магнію Mg2+ в 1,51 рази, загальна жорсткість в 1,64 рази, карбонатна жорсткість в 1,86 рази. Слід визначити, що введення магнітної рідини також дозволяє осаджувати дрібнодисперсні забруднення в каламутних стоках міні-пивоварні.

Висновки

Таким чином, у рамках вирішення важливої наукової і практичної проблеми, яка полягає у зменшенні антропогенного навантаження за рахунок моделювання пов'язаних з ним процесів руйнування природного середовища районів великих міст, в яких розташовані виробництва пивоварної галузі при реалізації раціональних методів очищення, запропоновано комбінований метод очищення стічних вод міні-пивоварні, котрий передбачає після механічного очищення, використання в технологічній схемі очищення додаткового фільтру М1, який містить спеціальну зону для введення попередньо розрахованої магнітної рідини на водній основі. Визначено статичні характеристики магнітної рідини: магнітну сприйнятливість k, питому електричну провідність χ і температуру t у досліджуваному діапазоні температур t = [15 - 35°C]. В основі процесу очищення стічних вод пивоварних виробництв магнітною рідиною лежить принцип омагнічування, шляхом додавання магнітної рідини у фільтр М1 та подальшому видаленні очищеної води сепаратором. Далі очищена вода надходить у накопичувач та після відповідних вимірювань інформативних параметрів й порівняння отриманих результатів з фізико-хімічними показниками наведеними у нормативних документах, здійснюється скид стічної води у каналізацію. Наведено схему очищення стічних вод міні-пивоварні, яка передбачає реалізацію запропонованого комбінованого методу очищення. Порівняння даних, з нормативними документами свідчать про ефективність запропонованого комбінованого метода очищення пивних стоків стосовно норм водовідведення у міську каналізацію, а саме водневий показник pH зменшується в результаті очищення на 34,6%, ХСК в 7,14 рази, $БСК_5$ в 1,52 рази, зважені речовини в

1,52 рази, катіони кальцію Ca2+ в 1,53 рази, катіони магнію Mg2+ в 1,51 рази, загальна жорсткість в 1,64 рази, карбонатна жорсткість в 1,86 рази.

Науковою новизною є запропонований комбінований метод очищення стічних вод кислого та лужного складу і удосконалена технологічна схема очищення, на основі застосування додаткового фільтру, який передбачає омагнічування стічної води за рахунок введення попередньо розрахованої магнітної рідини. Практичне значення отриманих результатів в процесі проведення досліджень знайдено раціональне співвідношення стічна вода: магнітна рідина (СВ:МР), СВ:МР = $8{,}7\cdot10^{-3}$: 1. Перспективи подальших досліджень полягають в створенні раціональних методів очищення концентрованих стічних вод переробних і харчових виробництв на основі омагнічування потоків стічних вод, осадження дрібнодисперсних забруднень в каламутних стоках, освітлення та пом'якшення стічних вод у комбінованому процесі очищення.

Список літератури

1. A.A. Werkneh, H.D. Beyene, A. Osunkunle, Recent advances in brewery wastewater treatment; approaches for water reuse and energy recovery: a review, Environmental Sustainability 2/2, 2019. 199 – 209.

2. S. Sultana, M.R. Choudhury, A.R. Bakr, N. Anwar, Md.S. Rahaman, Effectiveness of electro-oxidation and electro-Fenton processes in removal of organic matter from high-strength brewery wastewater, Journal of Applied Electrochemistry 48/5 (2018) 519-528.

3. A.K. Prajapati, P.K. Chaudhari, Physicochemical Treatment of Distillery Wastewater – A Review, Chemical Engineering Communications 202/8 (2015) 1098-1117.

4. ДСТУ ISO 14001:2015. Системи екологічного управління. (ISO 14001:2015, IDT). [Чинний від 2015-12-21]. Київ, 2016. 37 с. (Вимоги та настанови щодо застосування).

5. Шиян, П. Л. Алкогольні напої – досвід поколінь (теорія, обладнання, рецептури): монографія / П. Л. Шиян, В. В. Сосницький; Національний університет харчових технологій. Київ: Інтерсервіс, 2017. 336 с.

6. Пивоварна промисловість: традиції та інновації. Вітчизняний та світовий досвід [Електронний ресурс] : наук.-допом. бібліогр. покажч. / [упоряд. О. В. Олаболді]; Нац. ун-т харч. технол., Наук.-техн. б-ка. Київ, 2019. 136 с.

7. Аналітичні екологічні прилади та системи: монографія. / Порєв В.А. та ін.; за ред. В.А. Порєва. Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2009. 336 с.

8. Pyrozhenko Ye.V., SebkoV.V., Zdorenko V.G., Zashchepkina N.M., Markina O.M. Informative testing method of beer sewage samples for mini-breweries. Journal of Materials Science and Engineering 1 (106) (2020) P. 28-41.

9. Себко В. В., Пироженко Є. В., Бабенко В. М. Індуктивний параметричний вихорострумовий перетворювач (ІПВП) для вимірювань електричних та температурних параметрів стічних вод пивоварного виробництва. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ».* Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. Харків: НТУ «ХПІ», 2021. С.26-34.

10. Знак З. О., Сухацький, Ю. В., Мних, Р. В. Розроблення кавітаційно-флотаційного процесу очищення стічних вод в аспекті реалізації сучасних концепцій синтезу хіміко-технологічних систем. *Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*, 2014. С.75–79.

11. Гетта О. С., Шестопалов О. В., Рикусова Н. І. Фізико-хімічні методи очищення стічних вод на підприємствах харчової промисловості. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доп. XXVIII міжнар. наук.-практ. конф.* (м. Харків, 28–30 жовт. 2020 р.). Харків: НТУ «ХПІ», 2020. С. 14.

12. Классен В.И. Омагничивание водных систем. М.: Химия, 1982. 296 с.

13. Tenford T.S., Kaun W.T. Interaction of extremely low frequency electric and magnetic fields with humans. // Health. Phys. 1987. № 53. P. 586 – 606.

14. Пирог Т. П. Дія наночастинок металів на деякі мікроорганізми і мікрофлору непастеризованого пива / Т. П. Пирог, А. Д. Конон, С. І. Антонюк та ін. // Мікробіологічний журнал. 2011. Т. 73, № 6. С. 12–19

15. Товажнянский Л.Л., Готлинская А.П., Лещенко В.А. и др. Процессы и аппараты химической технологии. Ч. 2. Харьков: НТУ «ХПИ», 2005. 532 с.

16. Атаманюк В.М. Процеси та апарати хімічних виробництв. Видавництво Національного університету «Львівська політехніка». Атаманюк В.М., Кіндзера Д.П., Гаврилів Р.І. Львів. 2007. Ч.1. 136 С.

17. Білокур І.П. Дефектология и неразрушающий контроль: навч. посіб. Київ: НМК ВО, 1990. 252 с.

18. Середюк О.Є., Барна О.Б., Криницький О.С. Електричний, магнітний та електромагнітний види неруйнівного контролю в нафтовій галузі: навчальний посібник. Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2017. 348с.

19. Тетерко А.Я. Метод формування інформаційного сигналу та підвищення точності вихорострумового контролю питомої електричної провідності матеріалу із виключенням впливу зазору / А.Я.Тетерко, Г.Г.Луценко, В.І.Гутник, О.А.Тетерко // Відбір і обробка інформації. Львів, 2016. Вип. 43 (119). С.5–11.

20. Обшта А. Ф., Стащук М. Г., Горопацький В. Г. Моделювання впливу агресивних середовищ на електричне поле електропровідних тіл. *Прикладні проблеми механіки і математики.* Львів. Науковий збірник, 2004. № 2. С. 161–165.

21. Пироженко Є.В., Себко В.В., Здоренко В.Г., Бабенко В.М., Забіяка Н.А. Визначення фізико-хімічних характеристик магнітної рідини при реалізації методу на основі електромагнітного перетворювача. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. Харків: НТУ «ХПІ», 2022. №1 С.48 – 55.

22. Петрук В.Г. Природоохоронні технології. Методи очищення стічних вод / В.Г. Петрук, Л.І. Северин, І.В. Васильківський, І.І. Безвозюк. В: ВНТУ, 2014. 254 с.

23. Мальований М.С., Вронська Н.Ю., Коваль І.З., Сакалова Г.В. Порівняльні дослідження перспективних методів очищення природних вод. *Вісник НУ "Львівська політехніка. Хімія, технологія речовин та їх застосування №761*. 2013. С.280–284.

References (transliterated)

1. A.A. Werkneh, H.D. Beyene, A. Osunkunle, Recent advances in brewery wastewater treatment; approaches for water reuse and energy recovery: a review, Environmental Sustainability 2/2, 2019. 199 – 209.

2. S. Sultana, M.R. Choudhury, A.R. Bakr, N. Anwar, Md.S. Rahaman, Effectiveness of electro-oxidation and electro-Fenton processes in removal of organic matter from high-strength brewery wastewater, Journal of Applied Electrochemistry 48/5 (2018) 519-528.

3. A.K. Prajapati, P.K. Chaudhari, Physicochemical Treatment of Distillery Wastewater – A Review, Chemical Engineering Communications 202/8 (2015) 1098-1117.

4. DSTU ISO 14001:2015. Systemy ekolohichnoho upravlinnia. (ISO 14001:2015, IDT). [Chynnyi vid 2015-12-21]. Kyiv, 2016. 37 s. (Vymohy ta nastanovy shchodo zastosuvannia).

5. Shiyan, P. L. Alcoholic beverages - experience of generations (theory, equipment, recipes): monograph / P. L. Shiyan, V. V. Sosnytskyi; National University of Food Technologies. Kyiv: Interservice, 2017. 336 p.

6. Brewing industry: traditions and innovations. Domestic and world experience [Electronic resource]: research assistant. bibliography show / [edit O. V. Olabodi]; National University of Food technology, science and technology b-ka Kyiv, 2019. 136 p.

7. Brewing industry: traditions and innovations. Domestic and world experience [Electronic resource]: research assistant. bibliography show / [edit O. V. Olabodi]; National University of Food technology, science and technology b-ka Kyiv, 2019. 136 p.

8. Pyrozhenko Ye.V., SebkoV.V., Zdorenko V.G., Zashchepkina N.M., Markina O.M. Informative testing method of beer sewage samples for mini-breweries. Journal of Materials Science and Engineering 1 (106) (2020) P. 28-41.

9. Sebko V. V., Pyrozhenko E. V., Babenko V. M. Inductive parametric eddy current converter (EDC) for measuring electrical and temperature parameters of brewery wastewater. Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and ecology. Kharkiv: NTU "KhPI", 2021. P.26-34.

10. Znak Z. O., Sukhatskyi, Yu. V., Mnykh, R. V. Development of the cavitation-flotation process of wastewater treatment in the aspect of implementation of modern concepts of the synthesis of chemical-technological systems. Bulletin of the National Lviv Polytechnic University, 2014. P.75–79.

11. Getta O. S., Shestopalov O. V., Rykusova N. I. Physicochemical methods of wastewater treatment at food industry enterprises. Information technologies: science, engineering, technology, education, health: theses add. XXVIII International science and practice conf. (Kharkov, October 28–30, 2020). Kharkiv: NTU "KhPI", 2020. P. 14.

12. Klassen V.I. Magnetization of water systems. M.: Khimiya, 1982. 296 p.

13. Tenford T.S., Kaun W.T. Interaction of extremely low frequency electric and magnetic fields with humans. // Health. Phys. 1987. № 53. P. 586 – 606.

14. Pyrog, T. P. Effect of metal nanoparticles on some microorganisms and microflora of unpasteurized beer / T. P. Pyrog, A. D. Konon, S. I. Antonyuk, etc. // Microbiological journal. 2011. Vol. 73, No. 6. P. 12–19

15. Tovazhnyansky L.L., Gotlinskaya A.P., Leshchenko V.A. etc. Processes and devices of chemical technology. Part 2. Kharkiv: NTU "Khpy", 2005. 532 p.

16. Atamanyuk V.M. Processes and devices of chemical industries. Publishing house of Lviv Polytechnic National University. Atamanyuk V.M., Kinzdera D.P., Gavryliv R.I. Lviv. 2007. Part 1. 136 S.

17. Bilokur I.P. Defectology and non-destructive testing: teaching. manual Kyiv: NMK VO, 1990. 252 p.

18. Seredyuk O.E., Barna O.B., Krynytskyi O.S. Electric, magnetic and electromagnetic types of non-destructive testing in the oil industry: a study guide. Ivano-Frankivsk: IFNTUNG, 2017. 348p.

19. Teterko A.Ya. The method of forming an information signal and increasing the accuracy of eddy current control of the specific electrical conductivity of the material excluding the influence of the gap / A. Ya. Teterko, H. G. Lutsenko, V. I. Gutnyk, O. A. Teterko // Selection and processing of information. Lviv, 2016. Issue 43 (119). P.5–11.

20. Obshta A.F., Stashchuk M.G., Horopatskyi V.G. Modeling of the effect of aggressive environments on the electric field of conductive bodies. Applied problems of mechanics and mathematics. Lviv. Scientific Collection, 2004. No. 2. P. 161–165.

21. Pyrozhenko E.V., Sebko V.V., Zdorenko V.G., Babenko V.M., Zabiyaka N.A. Determination of physicochemical characteristics of magnetic fluid when implementing the method based on an electromagnetic transducer. Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and ecology. Kharkiv: NTU "KhPI", 2022. No. 1 P.48 - 55.

22. Petruk V.G. Environmental protection technologies. Methods of wastewater treatment / V.G. Petruk, L.I. Severyn, I.V. Vasylkivskyi, I.I. Bezvoziuk V: VNTU, 2014. 254 p.

23. Malyovany M.S., Vronska N.Yu., Koval I.Z., Sakalova G.V. Comparative studies of promising methods of natural water purification. Bulletin of the Lviv Polytechnic University. Chemistry, technology of substances and their application No. 761. 2013. P.280–284.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Пироженко Євгенія Володимирівна (Пироженко Евгения Владимировна, PyrozhenkoYevheniia) – аспірантка, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-6298-8670; Email: andreyperik@gmail.com.

ЗМІСТ

В. І. Булавін, І. М. В'юнік, А. В. Крамаренко, О. І. Русінов Термодінаміка конверсії іонних пар у спиртових розчинах хлороводню.....3

В. Б. Дістанов, Л. С. Мироненко, В. В. Кадочкіна, А. О. Породнов, Н. Ю. Кібенко Біфлуорофори на основі похідних нафталевої кислоти в якості біологічно активних речовин.....11

О. І. Зеленський Оцінка впливу коксу, отриманого за участю об'ємно-модифікуючих присадок, на техніко-економічні показники доменної плавки.....24

М. Г. Зінченко, О. С. Гетта Технологія очищення стічних вод методом верміфільтрації.....29

А. М. Корогодська, Г. М. Шабанова, Н. Б. Дев'ятова, М. М. Волобуєв Уточнення субсолідусної будови чотирикомпонентної системи MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3 з урахуванням сполуки $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ 35

К. М. Кравченко, Г. Г. Тульский Вплив матеріалу аноду на перебіг суміщених процесів при регенерації сульфатно-кислотних розчинів.....45

М. Д. Сахненко, І. Ю. Єрмоленко, А. М. Корогодська, Г. В. Каракурчі, Н. В. Горохівська Формування композиційних покривів з магнітними властивостями в електромагнітному полі.....51

Є. В. Пироженко Комбінований метод очищення стічних вод пивоварного підприємства малої потужності 60

ABSTRACT

V. I. Bulavin, I. N. Vyunnik, A. V. Kramarenko, A. I. Rusinov Thermodynamics of ion pair conversion in alcohol solutions of hydrogen chloride.....3

V. B. Distanov, L. S. Myronenko, V. V. Kadochkina, A. A. Porodnovn., N. Y. Kibenko Bifluorophores based on naphthalic acid derivatives as biologically active substances.....11

O. I. Zelenskii The estimation of the effect of coke, obtained with participation of volume-modifying additives, on the technical and economic indicators of blust furnace smelting.....24

M. G. Zinchenko, O. S. Getta Technology wastewater treatment using method of the vermifiltration.....29

A. M. Korohodska, H. M Shabanova, N. B. Deviatova, M. M. Volobuev Refinement of the four-component system MgO – CaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3 sub-solidus structure including the $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ compound 35

K. Kravchenko, G. Tulsky The influence of the anode material on the course of combined processes during the regeneration of sulphate-acid solutions.....45

M. D. Sakhnenko, I. YU. Yermolenko, A. M. Korohodska, G. V. Karakurkchi, N. V. Horohivska Formation of composite coatings with magnetic properties in an electromagnetic field.....51

Y. Pyrozhenko Combined method of wastewater treatment of a small-capacity brewery.....60

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО ПОЛІТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ».

СЕРІЯ: ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

Збірник наукових праць

№ 2(8)’2022

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.

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 20.07.2022. Формат 60×80 1/8. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Times. Умов. друк. арк. 5,83. Облік.-вид. арк. 8,4
Тираж 100 прим. Зам. №69 . Ціна договірна.

Друк ФОП Шейніна О.В., м. Харків, вул. Плеханівська, 16
Свідоцтво про внесення суб`єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготовників та розповсюджувачів
видавничої продукції ДК № 2779 від 28.02.2007р.