

**О. Г. ДРЮЧКО, Д. О. СТОРОЖЕНКО, Н. В. БУНЯКИНА, Б. О. КОРОБКО**

### **ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ОХАРАКТЕРИЗУВАННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ НІТРАТІВ РЗЕ І ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ – ПРЕКУРСОРІВ ОКСИДНИХ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Комплексним системним дослідженням взаємодії структурних компонентів у системах нітратів рідкісноземельних і ІА елементів періодичної системи – прекурсорів сучасних багатокомпонентних оксидних поліфункціональних матеріалів на їх основі – встановлено утворення цілого класу лужних координаційних нітратів лантаноїдів. Всі вони синтезовані в монокристалічному виді. Їхній склад, атомно-кристалічну будову, форми координаційних поліедрів Ln, типи координації лігандів, ряд їхніх властивостей досліджено з використанням комплексу фізико-хімічних методів: хімічним, рентгенофазовим, рентгеноструктурним, ІЧ-спектроскопічним, кристалооптичним, термографічним, ГДГ лазерного випромінювання. З'ясовані об'єктивні кристалохімічні закономірності будови цього типу сполук поглиблюють розуміння про: хімічні і фізичні властивості Ln, їх комплексують здатність; можливість утворення й існування в аналогічних системах асоційованих нових фаз і їх стійкість; вплив природи лантаноїдів і лужних металів на структуру комплексних аніонів і сполук у цілому; індивідуальність Ln комплексів; існування ізотипних за складом і структурою груп сполук за природними рядами лантаноїдів і лужних металів; роль NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-груп в стереохімії цього класу нітратів; роль води у формуванні найближчого оточення іонів Ln<sup>3+</sup>-комплексують агентів. Одержані дані є основою для виявлення, ідентифікації, контролю утворюваних фаз, визначення елементного складу і вмісту проб, проведення аналізу і порівняння фазового стану об'єктів у підготовчих стадіях перероблення в інноваційних технологіях з використанням нітратних попередників елементів різної електронної структури і різними комбінованими способами їх активації, встановлення технологічно-функціональних залежностей, керованого модифікування властивостей продуктів синтезу. На перспективність використання такого виду прекурсорів вказують існування достатньо представницького класу (понад 70) комплексних нітратів лантаноїдів, виявлення серед них ізотипних за складом і структурою груп сполук представників Y, La – Lu; Li – Cs, прояв комплексу цінних у технологічному відношенні притаманних їм властивостей.

**Ключові слова:** лужні координаційні нітрати лантаноїдів, кристалічна будова сполук, рентгенографічні дані, ІЧ-спектри поглинання, умови утворення, властивості.

**А. Г. ДРЮЧКО, Д. А. СТОРОЖЕНКО, Н. В. БУНЯКИНА, Б. О. КОРОБКО**

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОХАРАКТЕРИЗОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ НИТРАТОВ РЗЕ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ – ПРЕКУРСОРОВ ОКСИДНЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Комплексным системным исследованием взаимодействия структурных компонентов в системах нитратов редкоземельных и ІА элементов периодической системы – прекурсором современных многокомпонентных оксидных полифункциональных материалов на их основе – установлено образование целого класса щелочных координационных нитратов лантаноидов. Все они синтезированы в монокристаллическом виде. Их состав, атомно-кристаллическое строение, формы координационных полиэдров Ln, типы координации лигандов, ряд их свойств изучены с использованием комплекса физико-химических методов: химическим, рентгенофазовым, рентгеноструктурным, ИК-спектроскопическим, кристаллооптическим, термографическим, ГВГ лазерного излучения. Выясненные объективные кристаллохимические закономерности строения этого типа соединений углубляют понимание о: химических и физических свойствах Ln, их комплексобразующей способности; возможности образования и существования в аналогичных системах ассоциированных новых фаз и их устойчивости; влиянии природы лантаноидов и щелочных металлов на структуру комплексных анионов и соединений в целом; индивидуальности Ln комплексов; существовании изотипных по составу и структуре групп соединений по природным рядам лантаноидов и щелочных металлов; роли NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-групп в стереохимии этого класса нитратов; роли воды в формировании ближайшего окружения ионов Ln<sup>3+</sup>-комплексобразователей. Полученные данные являются основой для выявления, идентификации, контроля создаваемых фаз, определения элементного состава и содержания проб, проведения анализа и сравнения фазового состояния объектов в подготовительных стадиях переработки в инновационных технологиях с использованием нитратных предшественников элементов различной электронной структуры и различными комбинированными способами их активации, установления технологически-функциональных зависимостей, управляемой модификации свойств продуктов синтеза. На перспективность использования такого вида прекурсором указывают существование достаточно представительского класса (более 70) комплексных нитратов лантаноидов, выявление среди них изотипных по составу и структуре групп соединений представителей Y, La – Lu; Li – Cs, проявление комплекса ценных в технологическом отношении присутствующих у них свойств.

**Ключевые слова:** щелочные координационные нитраты лантаноидов, кристаллическое строение соединений, рентгенографические данные, ИК-спектры поглощения, условия образования, свойства.

**O. G. DRYUCHKO, D.O. STOROZHENKO, N. V. BUNYAKINA, B. O. KOROBKO**

### **PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF COORDINATION NITRATES OF REE AND ALKALINE METALS – PRECURSORS OF OXIDE POLYFUNCTIONAL MATERIALS**

Complex system research of the interaction of structural components in nitrate systems of rare-earth and ІА elements of the periodic system - precursors of modern multicomponent oxide polyfunctional materials on their basis - established the formation of a class of alkaline coordination nitrates of lanthanides. All of them are synthesized in monocrystalline form. Their composition, atomic-crystalline structure, forms of coordination polyhedra Ln, types of coordination of ligands, and a number of their properties were studied using a set of physico-chemical methods: chemical, X-ray diffraction, IR spectroscopy, crystallo-optical, thermographic, the generation of the second harmonic of laser radiation. Obtained objective crystallochemical laws of the structure of this type of compounds deepen the understanding of: the chemical and physical properties of Ln, their composing ability; the possibility of the formation and existence in associated systems of associated new phases and their stability; the influence of the nature of lanthanides and alkali metals on the structure of complex anions and compounds in general; Individuality of Ln complexes; the existence of isotypic composition and structure of the groups of compounds on the natural rows of lanthanides and alkali metals; the role of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-groups in stereochemistry of this class of nitrates; the role of water in the formation of the closest environment of Ln<sup>3+</sup> ions-complexing agents. The obtained data are the basis for detection, identifying, controlling the formed phases, determining the elemental composition and content of the samples, conducting analysis and comparing the phase state of objects in the preparatory stages of processing in innovative technologies using nitrate precursors of elements of different electronic structures and various combinational methods of their activation, the establishment of technological and functional dependencies, the controlled modification of the properties of synthesis products. The prospect of using this kind of precursors is the existence of a rather representative class (more than 70) of complex nitrate lanthanides, revealing among them the isotypic composition and structure of the groups of compounds of the representatives of Y, La – Lu; Li – Cs, a manifestation of a complex of technologically valuable properties inherent to them.

**Keywords:** alkaline coordination nitrates of lanthanides, crystal structure of compounds, X-ray diffraction data, IR absorption spectra, formation conditions, properties.

© О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякина, Б. О. Коробко, 2018

**Вступ.** У роботі триває обговорення результатів комплексних досліджень, що проводяться авторами, спрямованих на вирішення фундаментальних завдань зі створення нових й удосконалення наявних технологій одержання досконалих однофазних оксидних матеріалів перехідних і рідкісноземельних елементів зі структурою перовскіта, граната із відтворюваними властивостями низькотемпературними методами «м'якої хімії» та з використанням нітратних прекурсорів. Ці сполуки є абсолютними лідерами як за масштабами їх використання, так і щодо уваги з боку дослідників [1–10]. Тому сучасне матеріалознавство на їх основі потребує технологічних регламентів простих за конфігурацією, малостадійних, енергоефективних, таких, що характеризуються масштабністю, з можливістю відтворення продуктів із заданими однорідністю, стабільністю, комплексом наперед заданих характеристик.

Існує багато методик синтезу вказаних оксидних багатокомпонентних матеріалів [2–12], заснованих на різних фізичних і хімічних принципах. Основними з них є:

- високотемпературний метод твердофазних хімічних реакцій;
- конденсаційні рідкофазні методи отримання нанорозмірних оксидних матеріалів засновані на:
  - різних варіантах змішування вихідних компонентів (хімічного осадження (співосадження); золь-гель; гідротермальний; комплексонатної гомогенізації; заміни розчинника); синтез під дією мікрохвильового випромінювання);
  - швидкому термічному розкладанні прекурсорів у розчині (розпилювальна сушка; швидкого розширення надкритичних флюїдних розчинів; криохімічний);
  - самозайманні (гліцин-нітратний; метод Пекіні; целюлозна (тканинна, паперова) технологія; піроліз полімерно-солевих плівок).

Вибір використання конкретного методу залежить від хімічної природи отримуваних сполук, розміру і морфологічних особливостей частинок продуктів синтезу, можливостей наявної лабораторної бази тощо. Ці методи використовують як незалежно один від одного, так і в комбінації.

Сьогодні підвищена увага до складних оксидів зі структурою дефектного перовскіта ((La,Li)TiO<sub>3</sub>, (La<sub>(2/3-x)</sub>Li<sub>3x</sub>V<sub>(4/3-2x)</sub>M<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (V – вакансія; M – Nb, Ta)) [3–5] і на основі граната Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>M<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (M – Nb, Ta) [6, 7] зумовлена особливістю А-дефіцитної кристалічної решітки: наявністю у базових структурах достатньої кількості вакансій, що забезпечують вільну міграцію носіїв заряду – іонів літію, і каналів провідності, за якими здійснюється іонне транспортування. Це дозволяє в межах однієї структури і близького хімічного складу змінювати властивості матеріалів від іонних провідників до ультрависокочастотних (НВЧ) діелектриків і сегнетоелектриків-напівпровідників [9]. Нині для запобігання літєвих втрат і відтворення монофазних зразків з регульованою упорядкованістю катіонів і вакансій у кристалографічних позиціях структур перовскітів розробляють низькоте-

мпературні методи «м'якої хімії» з використанням рідких багатокомпонентних нітратних систем [10–12].

Відомі широкі можливості хімічного дизайну нових матеріалів на основі шаруватих перовскітоподібних сполук, засновані на різних реакціях іонного обміну в їх структурі, процесах інтеркаляції, топомічної конденсації [13]. Вказані реакції можуть бути використані для отримання багаточислових гомологів перовскітоподібних оксидів з менш стійких, метастабільних, структурних фрагментів та бути набором інструментів під час створення поліфункціональних матеріалів на їх основі. Отримані з їх допомогою нові речовини з шаруватою структурою зберігають структурні особливості своїх перовскітоподібних попередників. При цьому велика варіативність їх складу і структури пояснює широкий спектр функціональних властивостей, притаманний таким матеріалам, та можливість застосування як мультиферроїків, високотемпературних напівпровідників, суперіонних провідників, діелектричної кераміки, надпровідників, каталізаторів, люмінофорів тощо.

Претендує на увагу нещодавно розроблена групою авторів нова низькотемпературна (350 °С) технологічна схема [14] отримання порошкових чистих та легуваних лантанодвмісних складних оксидів (перовскітового і гранатового типу, як приклад, LaAlO<sub>3</sub>) шляхом об'єднання твердотільної реакції метатезису (спонтанного обміну атомними / іонними складовими між реагентами після короткого періоду ініціювання (використання, наприклад, мікрохвильового випромінювання, механічної, теплової активації) або реакції зсуву та розплавленого нітрату лужного металу (чи суміші нітратів металів) як реакційного середовища. Запропонована двоетапна методологія є швидкою, простою і не передбачає використання будь-яких дорогих хімікатів. Це не потребує ні складного, ні дороговартісного обладнання, ні спеціальних запобіжних заходів. Наскільки нам відомо, це найнижча температура синтезу, яку коли-небудь повідомляли про однофазні перовскітові порошки. Метод також виявився корисним для одержання акцептор-легованих порошків, що мають гарні характеристики спікання, а отже, перспективи використання під час виготовлення електродів, киснево-провідних електролітів для твердих оксидних паливних елементів, які демонструють майже чисту провідність іонів кисню при малому парціальному тиску кисню і високим температурах, відмінну термічну і хімічну стійкість при стандартних умовах експлуатації; керамічних мембран для розділення кисню та часткового окиснення вуглеводнів, газових датчиків та інше.

Доведено, що флюїди розплавлених нітратів лужних металів, їх сумішей є ефективним реакційним середовищем для швидкого та низькотемпературного синтезу різних багатокомпонентних РЗЕ-вмісних оксидних фаз [15]. Цей факт можна пояснити утворенням високоактивних проміжних нітратних комплексів Ln і лужних металів (див. рис. 1) та, звичайно, через їх низькі значення температури плавлення (наприклад, NaNO<sub>3</sub> t<sub>пл.</sub> = 303 °С), високу стійкість у широкому температурному інтервалі у розпла-

вленому рідкому стані (~ 550 °С) низьку вартість і високу розчинність у воді, що полегшує відновлення цільової фази за допомогою простого миття.

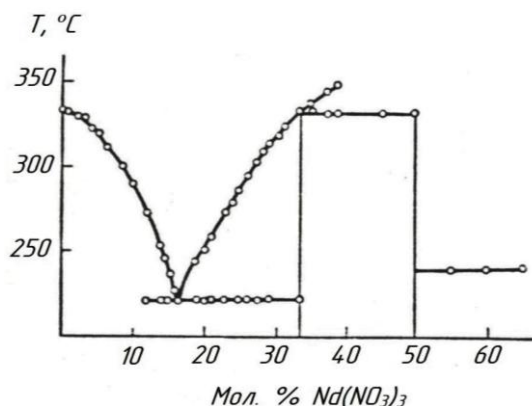


Рис. 1 – Комплексоутворення Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> у розплаві KNO<sub>3</sub>, [15]

Є дані з вивчення синтезу монокристалів безводних потрібних літєвих нітратів лантаноїдів відповідно типу Li<sub>2</sub>[Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] (Ln – La, Pr – Eu) [16] і з одиничними нітрат-іонами Li<sub>3</sub>[Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>](NO<sub>3</sub>) (Ln – Gd – Lu, Y) [17], отриманих шляхом розчинення вихідних попередньо зневоднених при 180 °С під вакуумом гідратованих нітратів РЗЕ в розплаві LiNO<sub>3</sub>. Наводиться кристалохімічна характеристика їх представників, відповідно Li<sub>2</sub>[Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] (Ln – La, Pr, Eu) та Li<sub>3</sub>Er(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, одержана дифракційними рентгенографічними методами.

Складні шаруваті перовскітоподібні оксиди, які відносяться до гомологічного ряду (A, Ln)<sub>n+1</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>, де n – число наночарів перовскіта (відповідно, NaNdTiO<sub>4</sub> у своїй структурі містить один наночар перовскіта, Na<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> – три), – фаз Раддлєсдена-Поппера (ALnTiO<sub>4</sub> і A<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, де A – H, Li, Na, K, Rb, Cs; Ln – La, Nd) та Діона-Якобсона (ANdTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, де A – H, Li, Na, K, Rb, Cs і ANdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, где A – Rb, Cs), є наноструктурованими об'єктами. Висока рухливість міжшарових катіонів в них дозволяє в широких межах варіювати склад подібних фаз і впливати тим самим на їхні оптичні властивості, електронну будову і фотокаталітичну активність [18–20]. Окремі шаруваті оксиди здатні до оборотної інтеркаляції молекул води в міжшаровий простір, що може призводити як до збільшення ефективної питомої поверхні фотокаталізатора, так і сприяти просторовому розділенню центрів окислення-відновлення.

Основними цілями сучасних досліджень шаруватих складних оксидів є зміщення спектральної області дії з ультрафіолетової у видиму і підвищення квантового виходу за рахунок подавлення небажаних побічних процесів. Крім синтезу нових матеріалів, серед основних напрямів робіт слід також назвати модифікацію властивостей фотокаталізаторів за допомогою допування і створення композитів. Встановлено залежності швидкості фотоіндукованого виділення водню з суспензій шаруватих перовскітоподібних оксидів від катіонного складу [20]. З'ясовано, що найбільшу каталітичну активність виявляють танталати і ніобати Rb, Cs за відсутності

інтеркаляції води і стійкості до іонного обміну у водному середовищі. Вивчаються можливості формування подібних оксидних фаз з використанням нітратних координаційних РЗЕ-вмісних прекурсорів. Досліджується фотокаталітична активність зразків у взаємозв'язку з їхнім складом, способом одержання, структурою, морфологією структурних компонентів, характером взаємодії з водою, можливістю Ln<sup>3+</sup> церієвої підгрупи у натрієвих системах утворювати ланцюгові структури тощо.

Накопичені нові знання про природу і механізми досліджуваних явищ, тенденції розвитку технічних засобів, розширення сфер використання сучасних оксидних РЗЕ-вмісних поліфункціональних матеріалів, підвищення вимог до їх стабільності і відтворення комплексу функціонально-технологічних характеристик, пошук напрямів удосконалення технологій їх виготовлення і можливостей апаратурного забезпечення зумовили продовження нашого дослідження з даної теми.

Нині сформульовані загальні принципи відносно розподілу катіонів за кристалографічними місцями структури досліджуваних оксидів та виявлені великі можливості ізоморфних заміщень. З'ясовуються способи керування параметрами функціональних матеріалів на їхній основі за рахунок вибору складу, умов синтезу і наступного оброблення. Процеси одержання цільового продукту проходять через низку стадій і супроводжуються утворенням проміжних фаз. Знання про їх склад, умови утворення й існування, властивості, особливості і закономірності перетворення дають можливість керувати такими процесами і проводити направлений синтез.

Реальне вирішення таких завдань непросте в силу обмеженої наявної для нього інформації, складності і часто непізнаності механізмів перетворень, наявних труднощів у виявленні й ідентифікації найбільш усереднених характерних структурних форм, швидких змін і нерівноважності процесів, багатофакторності можливих впливів та дії інших конкретних чинників.

**Мета роботи.** Проведення синтезу монокристалічних зразків і комплексне кристалохімічне охарактеризування фізико-хімічними методами лужних координаційних нітратів рідкісноземельних елементів – нітратних попередників багатокомпонентних оксидних РЗЕ-вмісних поліфункціональних матеріалів з метою формування достовірних уявлень і одержання об'єктивних знань про особливості перетворень в системах нітратних прекурсорів у ході перероблення з тепловою активацією, необхідних для удосконалення й розроблення методологій і регламентів сучасних технологій їх виготовлення.

**Методика експерименту.** Синтез монокристалічних подвійних нітратів здійснювали ізотермічно методом випаровування розчинника із маточних розчинів в умовах, з'ясованих із даних з вивчення фазових діаграм розчинності відповідних нітратних систем. Як вихідні солі використовували гідратовані і безводні нітрати складових елементів марки «ч. д. а.».

Хімічний аналіз зразків проводили на вміст іонів Ln<sup>3+</sup>, азоту. Вміст Ln<sup>3+</sup> визначали трилонометрично;

азоту – методом відгонки; іону  $Me^+$  – розрахунком за різницею, виходячи із загального вмісту нітратів, і частково за сухим залишком.

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

Кристалооптичні визначення сполук виконували імерсійним методом за допомогою мікроскопу МИН-8. Фазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu  $K_{\alpha}$  – випромінювання, Ni – фільтр) за методом «порошка». Дифрактограми розшифровували за картотекою PDF JCPDS. Визначення симетрії, параметрів елементарних комірок і вимірювання інтенсивності дифракційних відбивань від монокристалів проводили на автоматичному рентгєнівському монокристаліному дифрактометрі CAD-4F «Enraf – Nonius» (Mo  $K_{\alpha}$  – випромінювання, графітовий монохроматор;  $\omega / 2\theta$  – метод). Усі розрахунки з визначення й уточнення атомних структур виконувались з використанням комплексів кристалографічних програм *SHELX*, *XTL-SM*, *AREN*. ІЧ-спектри поглинання синтезованих сполук в області 400–4000  $cm^{-1}$  реєстрували на спектрофотометрі UR-20, використовуючи стандартну методику суспендування у вазеліновому маслі. Термогравіметричний аналіз проводили на дериватографі Q-1500 D при температурах від 293 К до 1273 К у повітряному середовищі зі швидкістю нагрівання 10 град./хв та розробленому пристрої для ДТА [21].

**Результати досліджень та їх обговорення.** Дані з вивчення фазових рівноваг у водно-сольових системах нітратів рідкісноземельних і ІА елементів періодичної системи, амонію опубліковані в попередніх випусках Вісника Національного технічного університету «ХПІ» [22–25] і систематизовані авторами у даній публікації (див. табл. 1). Одержані відомості дозволяють моделювати підготовчі стадії формування багатокомпонентних оксидних поліфункціональних матеріалів на їх основі з використанням рідких нітратних прекурсорів.

Як відомо, будь-який синтез – це нерівноважний процес. Наявні виявлені тенденції фазоутворення в модельних досліджуваних системах є термодинамічно найбільш вірогідними межами перетворень в технологічних об'єктах в умовах формування й отримання цільових продуктів. А можливі реальні відхилення в подібних системах зумовлюються неоднорідністю реакційного середовища за складом, вмістом реагуючих компонентів, за умовами їх знаходження, скінченністю швидкості перетворення, дифузійними особливостями, теплоємністю, зв'язкістю, природою перетворень на межі утворюваних гетеро фаз, використанням застосованих принципів і способів їх активації та іншими конкретними чинниками. І виявлені процеси комплексоутворення у водних розчинах нітратів сприяють гомогенізації систем структурних компонентів на молекулярному рівні при комплексному чи комбінованому переробленні.

Встановлено характер взаємодії між структурними компонентами систем, кількість, склад, харак-

тер розчинності, температурні й концентраційні межі утворення й існування вихідних речовин та нових фаз, склад евтонічних і перехідних точок, зроблено вибір оптимальних умов кристалізації подвійних нітратів. Проведено синтез подвійних сполук і дослідження форм росту й охарактеризування комплексом фізико-хімічних методів їх монокристалічних зразків. Одержані відомості дозволяють проводити ідентифікацію утворюваних нових РЗЕ-вмісних нітратних фаз.

Усі нові виявлені фази синтезовані у монокристалічному вигляді. Більшість із них має ізометричну форму, розмір 4–30 мм. Їхній склад, атомно-кристалічну будову, форми координаційних поліедрів Ln, типи координації лігандів, ряд їхніх властивостей досліджено з використанням комплексу фізико-хімічних методів: хімічним, рентгенофазовим, рентгеноструктурним, ІЧ-спектроскопічним, кристалооптичним, термографічним, ГДГ лазерного випромінювання.

Хімічний аналіз виділених сполук підтверджує співвідношення мас елементів у запропонованих вище формулах. Систематизовані дані з вивчення літєвих координаційних рідкісноземельних нітратів  $Li_3[Ln_2(NO_3)_9] \cdot 3H_2O$  (Ln – La – Sm) наведені авторами в [23]; натрієвих сполук  $Na_2[Ln(NO_3)_5] \cdot H_2O$  (Ln – La – Sm) – в [24]; калієвих сполук  $K_2[Ln(NO_3)_5(H_2O)_2]$  (Ln – La – Nd),  $K_3[Ln_2(NO_3)_9] \cdot nH_2O$  (Ln – La – Sm, n = 0, 1) – в [25] (експериментальні дані останніх узгоджуються з результатами раніше вивчених рентгєнографічно калієвих нітратів лантану [26], празеодиму [27]); рубідієвих і цезієвих комплексних нітратів представників ізоструктурних груп лантанодів церієвої і ітрієвих підгруп, що нині інтенсивновивчаються, вперше наводяться в табл. 2–4.

Узагальнені і важливі для практичного використання відомості про лужні координаційні нітрати рідкісноземельних елементів – прекурсори перспективних сучасних багатофункціональних матеріалів – щодо умов їх утворення, природи хімічного зв'язку, складу, будови, типу координації ліганд, існування ізотипних рядів по стехіометрії складу, структурі, притаманних їм властивостей систематизовані авторами й у найбільш наочній формі наведені в табл. 1–4. Вибір такої форми представлення одержаних результатів найбільш інформативний і корисний під час розроблення інноваційних проектів дозволяє прогнозувати причинно-наслідкові фундаментальні закономірності поведінки структурних компонентів в аналогічних виробничих процесах, правильно вибирати режими, стадійність, способи формування й одержання цільових продуктів з відтворюваними структуро-чутливими характеристиками.

ІЧ-спектри поглинання синтезованих сполук вивчали в області 400–4000  $cm^{-1}$ . В табл. 3 представлені хвильові числа смуг поглинання нових твердих фаз і проведено їх віднесення. Для порівняння там же приведені смуги поглинання  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ .

Із аналізу ІЧ-спектрів поглинання ново утворюваних фаз (як приклад, рис. 1 – двох нових цезієвих нітратів неодиму) видно, що до складу сполук входять координовані нітрато-групи, оскільки в спектрах присутні великої інтенсивності смуги повносиметричного

коливання  $\nu_1$  і розщеплення смуг, що відповідають виродженим валентному  $\nu_3$  і деформаційному  $\nu_4$  коливанням. Величина розщеплення  $\Delta\nu_3 = 200\text{--}210\text{ см}^{-1}$  вказує на достатньо високу ступінь ковалентності зв'язку іонів  $\text{Ln}^{3+}$  з атомами кисню нітрато-груп. В ІЧ-спектрах відсутні смуги поглинання нітрат-іона  $1390\text{ см}^{-1}$  і в області  $830\text{--}840\text{ см}^{-1}$ , характерні для іонних нітратів лужних металів. Проведений аналіз свідчить, що у склад сполук містяться координовані нітрато-групи, і подвійні нітрати лантанодів можна вважати комплексними. Специфіка плоских лігандів не дозволяє, виходячи тільки із аналізу фундаментальних частот, однозначно визначити тип їх координації. Для розв'язання цього питання і було виконано рентгеноструктурне дослідження нових виявлених сполук (див. табл. 4).

У спектрах поглинання одержаних сполук спостерігаються смуги, що відповідають валентним, деформаційним, лібраційним коливанням молекул води, поява яких пов'язується з координацією молекул води. Уточнення складу синтезованих сполук і їх запис у комплексову виді було здійснено за даними комплексного їх дослідження вказаними вище методами і проведенням низькотемпературного рентгенографічного експерименту у процесі вивчення їх атомно-кристалічної структури.

У модельних системах виявлено утворення цілого класу аніонних координаційних сполук, що налічує понад 70 представників. Одержані результати дозволили встановити наявні види сполук, межі їх ізостехіометричності складу і схеми переходу структури за природними рядами іонів елементів  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  –  $\text{Lu}^{3+}$ ;  $\text{Li}^+$  –  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ; визначальну роль комплексоутворювальної здатності центрального атома Ln в аналогічних технологічних об'єктах; немонотонність зміни властивостей Ln у процесах комплексоутворення.

Рентгенографічно доведено існування 13 груп ізотипних за будовою сполук (табл. 4), 6 із яких об'єднують нецентросиметричні кристалічні нітрати здатні виступати п'єзо-, сегнето-, піроелектриками, двозаломлювати [25].

При утворенні нітратних комплексів значною мірою виконуються вимоги симетрії і планарний малий розмірами ліганд  $\text{NO}_3^-$  є «зручним» для утворення високосиметричного оточення іонів  $\text{Ln}^{3+}$ . Одержані дані свідчать, що основу структури сполук складають рідкісноземельні координаційні поліедри, що так чи інакше зв'язані у просторі [25–29]:

– у  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$  нітратних системах рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи, у яких координаційне насичення комплексів лантанодів відбувається без участі молекул води, нітрато-група одного із 3 незалежних атомів нітрогену «обслуговує» два незалежних Ln-комплексоутворювача, а її мостикові атоми кисню зв'язують комплекси  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  у трьохмірний каркас складу  $[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]^{3-\infty\infty}$ ;

– входження води у координаційну сферу Ln-комплексоутворювача заважає полімеризації комплексів за рахунок утворення місткових нітрато-груп і є умовою існування дискретних комплексів  $\text{Ln}^{3+}$  (Зв'язок комплексів у трьохмірну побудову здійснюється за допомогою іонних зв'язків M–O);

– унікальність натрієвих нітратних систем РЗЕ церієвої підгрупи полягає в тому, що Ln-поліедри, з'єднуючись спільними вершинами, утворюють ланцюжки – основу кристалічної побудови даних сполук;

– цезієва фаза  $\text{Cs}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$  [28] виявляє особливий інтерес, бо в ній зафіксована координація нітрато-груп неодимом по типу монодентатного ліганда;

– цезієві комплексні нітратні сполуки неодиму [28, 29] різного складу виявляють однаково організовану координаційну сферу, що яскраво ілюструє домінуючу роль іону  $\text{Ln}^{3+}$  у структуроутворенні лужних рідкісноземельних нітратів.

Таким чином, у системах лужних нітратних попередників РЗЕ зустрічаються як ізольовані комплекси, так і полімеризовані у різній степені: двоядерні  $[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_{11}]^{5-}$ , ланцюжкові  $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5]^{2-\infty}$ , каркасні  $[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9]^{3-\infty\infty}$ . Беручи участь у координаційних сферах Ln і M,  $\text{NO}_3^-$ -групи зберігають плоску форму. Вода, яка входить до складу більшості лужних рідкісноземельних нітратів, координаційна і кристалізаційна, відіграє важливу роль, координаційно насичуючи іони  $\text{Ln}^{3+}$  і здійснюючи додаткові контакти у структурах за допомогою водневих зв'язків.

Індивідуальність Ln-комплексів нітратних прекурсорів проявляється: в обмеженому наборі Ln-координаційних поліедрів; у схильності іону  $\text{Ln}^{3+}$ -комплексоутворювача створювати навколо себе симетрично організовану координаційну сферу і в тому, що комплексам формально різного складу і стехіометрії можуть відповідати однакові координаційні поліедри.

Наявні статистичні відомості й свідчать про те, що найбільша вірогідність зміни складу й структури при відповідних рівних умовах спостерігається для сполук Nd. У нашому дослідженні лужні нітрати неодиму також представлені самою найбільш чисельною групою сполук (див. табл. 1). Разом з тим з підвищенням температури у нітратних досліджених системах зі збільшенням радіусів одновалентних катіонів комплексоутворювача здатність Nd зростає (у системах з участю  $\text{Li}^+$  і  $\text{Na}^+$  утворюються по одному виду сполук; з участю  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  – по два види).

Координаційні числа  $\text{Ln}^{3+}$  церієвої підгрупи у літєвих – рубідієвих сполуках 12, у цезієвих сполуках їх КЧ = 10 і координаційна ємність  $\text{NO}_3^-$ -груп використана не повністю; елементи ітрієвої підгрупи в усіх сполуках мають КЧ 10. Виявлено вплив природи  $\text{Me}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  на форму координаційних поліедрів, спосіб упакування комплексів у просторову будову, властивості сполук.

На перспективність використання такого виду координаційних РЗЕ-вмісних нітратних прекурсорів вказано авторами в [25].

Отримані надійні емпіричні дані про атомно-кристалічну структуру координаційних нітратів лантанодів відіграють важливу роль в оптимізації розробок технологій виготовлення нових багатфункціональних РЗЕ-вмісних матеріалів, які сприяють інноваційній діяльності в різних галузях. Одержані кристалографічні відомості слугують для пояснення та прогнозування властивостей проміжних фаз і мають як самостійну наукову, так і прикладну цінність.

Таблиця 1 – Склад і температурний інтервал утворення координаційних нітратів РЗЕ й елементів ІА групи, виявлених у водно-солевих системах  $\text{MeNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ 

MPЗЕ	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y			
Li	$\text{Li}_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кубіч.; $P2_13$					евт. 25-100 °C	евт. 25-100 °C												
	100 °C	100 °C	100 °C	65-100 °C															
Na	$\text{Na}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ моноклін.; $P2_1/a$					евт. 25-100 °C	евт. 25-100 °C												
	25-100 °C		50-100 °C				100 °C												
K	$\text{K}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ ромбіч.; $Fdd2$					евт. 25-100 °C	евт. 25-100 °C												
	25-50 °C																		
	$\text{K}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ кубіч.; $P4_332$																		
Rb	$\text{Rb}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ моноклін.; $Cc$		$\text{Rb}_5[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_{11}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ моноклін.; $C2/c$				евт. 25-100 °C	евт. 25-100 °C											
	25-100 °C		25-50 °C			50-100 °C													
	$\text{Rb}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ кубіч.; $P4_332$																		
Cs	$\text{Cs}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ моноклін.; $C2/c$		25-100 °C				евт. 25-100 °C	евт. 25-100 °C											
	25-50 °C		25-100 °C																
	$\text{Cs}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ триклін.; $P\bar{1}$																		
				50 °C	50-65 °C														

Таблиця 2а – Рентгенографічні дані представників ізоструктурних груп рубідієвих і цезієвих координаційних нітратів РЗЕ церієвої підгрупи

$\text{Rb}_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$				$\text{Rb}_5[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_{11}] \cdot \text{H}_2\text{O}$				$\text{Rb}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]$				$\text{Cs}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$				$\text{Cs}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$	
d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %		
8,76	25	2,7609	21,5	5,21	20	9,66	68	2,029	7	6,799	11,5	2,2191	11	6,667	80,8		
6,916	100	2,7184	14,5	4,64	100	7,90	39	1,965	10	5,9375	15,5	2,1923	28,5	5,4070	19,6		
6,707	8	2,5390	29	4,55	62	4,85	18	1,945	10	5,0980	55	2,1841	26	5,2727	36,5		
6,185	18,5	2,4661	26,5	3,63	71	4,58	100	1,822	11	4,8385	51,5	2,1681	16,5	4,4489	61,9		
5,776	20,5	2,3963	35	3,07	44	4,34	56	1,791	22	4,3708	49,5	2,0597	16	4,2467	29,2		
5,433	23,5	2,3926	28	3,05	51	4,15	90	1,762	17	4,2148	10	2,03162	23	4,1409	11,9		
5,1273	41	2,3767	15	2,907	22	3,96	18	1,747	16	3,6775	100	1,84121	32,5	3,9241	8,8		
5,0634	43,5	2,3575	11,5	2,853	51	3,81	25	1,645	14	3,4241	18,5	–	–	3,7231	14,2		
4,484	16	2,3258	13,5	2,757	29	3,67	9	1,622	10	3,3334	60	–	–	3,5700	13,1		
4,370	86,5	2,2839	16	2,693	27	3,43	13	–	–	3,2995	54,5	–	–	3,4035	8,8		
4,271	69,5	2,2564	86	2,548	22	3,33	16	–	–	3,0639	27	–	–	3,3384	49,6		
4,219	12,5	2,2056	22	2,472	31	3,24	41	–	–	2,9760	8,5	–	–	3,2781	52,3		
3,911	21	2,1933	28,5	2,395	82	2,699	63	–	–	2,9024	36,5	–	–	3,2314	13,5		
3,5644	8,5	2,1691	20	2,252	44	2,648	12	–	–	2,8013	11,5	–	–	2,7152	8,8		
3,5145	7,5	2,1493	16	2,141	36	2,556	98	–	–	2,7427	23	–	–	2,6727	100		
3,4714	17,5	2,1007	17,5	2,058	11	2,515	55	–	–	2,7041	10,5	–	–	2,5829	11,5		
3,3606	32,5	2,02129	10	2,023	20	2,395	10	–	–	2,6573	41	–	–	2,3528	16,5		
3,3164	38,5	1,93168	7,5	1,988	20	2,326	28	–	–	2,6048	26	–	–	2,2739	5,8		
3,1662	40,5	1,91250	9,5	1,861	31	2,296	70	–	–	2,5758	17	–	–	2,2307	9,6		
3,1443	61,5	1,82943	13,5	–	–	2,263	18	–	–	2,5293	18,5	–	–	2,1882	14,2		
3,0973	8,5	1,70364	35	–	–	2,233	43	–	–	2,4149	16	–	–	1,91250	28,8		
2,9877	37	1,69954	15,5	–	–	2,176	8	–	–	2,4012	16	–	–	1,62366	20,8		
2,9209	55	1,43593	23	–	–	2,148	43	–	–	2,3671	22,5	–	–	1,61946	10		
2,8841	24,5	1,43317	14	–	–	2,123	21	–	–	2,3375	27,5	–	–	–	–		
2,8447	49	1,41883	14,5	–	–	2,098	15	–	–	2,2939	15	–	–	–	–		
2,8394	47,5	1,34424	20	–	–	2,051	32	–	–	2,2728	56,5	–	–	–	–		

Таблиця 26 – Рентгенографічні дані представників ізоструктурних груп калієвих, рубідієвих і цезієвих координаційних нітратів РЗЕ ітрієвої підгрупи

K[Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]				Rb[Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> O				Cs[Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> O			
d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %
7,900	19,4	2,6742	22,5	8,934	15	2,1801	38,3	8,934	17,8	2,8823	42,2
6,511	67,5	2,5829	27,5	6,1338	23,3	2,0606	15,8	7,900	30	2,7427	15
6,3076	21,9	2,4441	42,5	5,9217	42,5	2,03162	59,2	7,762	18,3	2,7184	28,3
5,7909	51,3	2,3963	63,1	4,9184	35,8	2,02558	36,3	5,9375	11,7	2,6727	12,8
5,7461	28,8	2,3914	61,3	4,6620	35	1,98192	22,5	5,6586	7,8	2,6345	10
5,6586	10	2,3767	22,5	4,4846	34,2	1,90646	25,4	5,3041	25,6	2,5902	41,7
5,5276	26,9	2,3328	16,9	4,2669	38,3	1,90195	19,2	5,1332	100	2,5715	17,2
5,3939	17,5	2,3189	40,6	4,1371	40,4	1,87538	19,2	4,8438	65,6	2,4701	13,3
5,2295	63,8	2,3132	38,8	3,9832	17,5	1,86815	25,4	4,7161	12,2	2,3480	10
4,9347	24,4	2,2254	38,8	3,8015	12,1	1,84330	59,6	4,4667	86,1	2,3189	36,1
4,5299	100	2,1493	30	3,6273	11,3	1,83842	25,4	4,3666	18,9	2,2950	15,6
4,2467	16,3	2,0951	43,8	3,4476	11,7	1,77232	40,4	4,0259	31,7	2,2861	13,9
3,9656	38,8	2,04294	21,3	3,3212	100	1,76848	22,5	3,9621	64,4	2,2318	16,1
3,7509	14,4	1,93868	13,8	3,0015	31,3	1,68224	34,2	3,7047	17,2	2,2212	12,8
3,5927	13,8	1,92396	14,4	2,9265	10,4	1,67940	17,1	3,6186	22,2	2,1701	28,3
3,5448	15,6	1,87176	23,1	2,6883	14,6	1,60446	15	3,5728	9,4	2,1319	14,4
3,4528	16,9	1,85103	17,8	2,6136	31,7	1,47124	72,5	3,3606	27,8	2,1101	17,2
3,3606	43,8	1,73233	36,3	2,5873	25,4	1,46666	34,6	3,2852	13,9	2,00098	9,4
3,3482	74,4	1,72808	17,5	2,5307	13,8	1,40782	23,8	3,2086	10	1,98695	7,8
3,2291	75	1,60446	16,3	2,5088	20,4	–	–	3,1728	11,1	1,96084	6,1
2,9378	28,1	–	–	2,3865	8,8	–	–	3,1015	14,4	1,94811	11,7
2,8394	17,5	–	–	2,2839	13,8	–	–	2,9760	33,9	1,90948	9,4
2,8185	80	–	–	2,2521	27,1	–	–	2,9061	37,8	1,78590	10,6

Примітка: d, Å – міжплосинні відстані; I/I<sub>0</sub>, % - відносні інтенсивності рефлексівТаблиця 3 – Хвильові числа (см<sup>-1</sup>) смуг поглинання в ІЧ спектрах подвійних нітратів

Новоутворені сполуки	Віднесення										
	γ H <sub>2</sub> O	ν <sub>4</sub> (A <sub>1</sub> )(C <sub>20v</sub> , O <sub>2</sub> NO)	ν <sub>4</sub> (B <sub>2</sub> )(C <sub>20v</sub> , O <sub>2</sub> NO)	ν <sub>2</sub> (B <sub>1</sub> )(C <sub>20v</sub> , O <sub>2</sub> NO)	ν <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )(C <sub>20v</sub> , O <sub>2</sub> NO)	ν <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> )(C <sub>20v</sub> , O <sub>2</sub> NO)	ν <sub>3</sub> (B <sub>2</sub> )(C <sub>20v</sub> , O <sub>2</sub> NO)	δ H <sub>2</sub> O	ν <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> ') + ν <sub>4</sub> (E') (D <sub>3h</sub> , NO <sub>3</sub> )	ν H <sub>2</sub> O	Δν <sub>3</sub> = ν <sub>3</sub> (B <sub>2</sub> ) - ν <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> )
Li <sub>3</sub> [Nd <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>9</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	570-645	720	750	820	1045 1055	1320	1520	1645	1760 1800	3200-3600	200
Na <sub>2</sub> [Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]·H <sub>2</sub> O	570-650	722	750	817	1050	1325	1525	1640	1760 1795	3200-3600	200
K <sub>2</sub> [Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	570-680	720	750	820	1045 1055	1315	1520	1665	1760 1795	3200-3600	205
K <sub>3</sub> [Nd <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>9</sub> ]·H <sub>2</sub> O	–	730	750	820	1050	1315 1335	1520	1665	1765 1800	3200-3600	205
Rb <sub>5</sub> [Nd <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>11</sub> ]·H <sub>2</sub> O	580-660	730	750	820	1045 1055	1315	1520	1640	1760 1800	3200-3600	205
Rb <sub>3</sub> [Nd <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>9</sub> ]·H <sub>2</sub> O	–	730	750	820	1050	1315 1335	1525	1665	1760 1800	3200-3600	210
Cs <sub>2</sub> [Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	570-645	720	745	820	1045 1055	1310	1520	1640	1760 1800	3200-3600	210
Cs[Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	–	718	745	820	1045	1310	1520	1640	1760 1800	3200-3600	210
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	600-680	720	750	820	1045	1320	1460	1630 1665	1760 1790	3200-3600	140

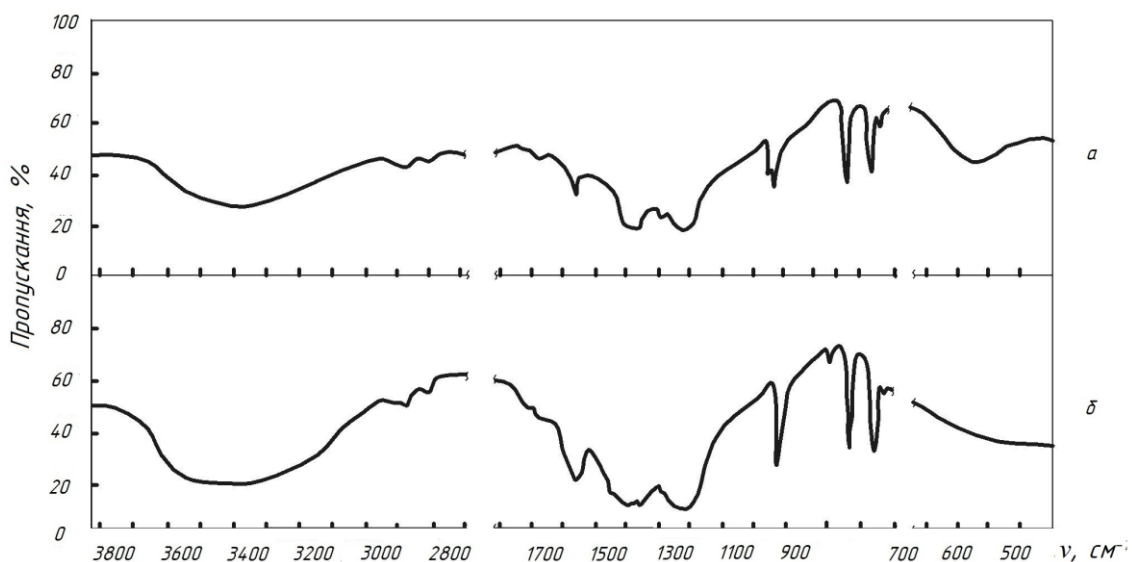


Рис. 1 – ІЧ-спектри поглинання сполук: а)  $\text{Cs}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ ; б)  $\text{Cs}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$

Таблиця 4 – Кристалографічні характеристики досліджених представників ізоструктурних груп координаційних нітратів РЗЕ

Сполуки	Сингонія	Точкова група	Пр. гр.	Z	Параметри комірки (Å, град.)	V, Å <sup>3</sup>
$\text{Li}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	кубіч.	23	$P2_13$	4	13,220(1)	2308,4
$\text{Na}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$	моноклін.	2/m	$P2_1/a$	8	15,157(4) 21,289(8) 7,911(5) 90,67(2)	2552,3
$\text{K}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	ромбіч.	mm2	Fdd2	8	11,137(1) 21,272(3) 12,151(2)	2878,5
$\text{K}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]$	кубіч.	432	$P4_332$	4	13,474(3)	2446,6
$\text{Rb}_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	моноклін.	m	Cc	4	11,092(2) 8,984(2) 17,873(6) 100,85(1)	1748,2
$\text{Rb}_5[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_{11}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	моноклін.	2/m	$C2/c$	4	15,767(4) 14,593(4) 14,336(4) 108,28(2)	3131,9
$\text{Rb}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]$	кубіч.	432	$P4_332$	4	13,759(2)	2604,7
$\text{Cs}_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	моноклін.	2/m	$I2/a$	4	10,868(3) 9,063(4) 17,557(4) 103,20(3)	1683,7
$\text{Cs}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	моноклін.	2/m	$C2/c$	4	11,136(7) 8,750(4) 16,399(9) 103,43(5)	1554,0
$\text{Cs}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$	триклін.	$\bar{1}$	$P\bar{1}$	2	6,968(5) 80,58(4) 7,089(3) 104,68(4) 13,908(6) 105,33(5)	697,1
$\text{K}[\text{Tb}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	ромбіч.	mm2	$P2_1cn$	4	7,966(2) 11,571(9) 12,694(6)	1170,1
$\text{Rb}[\text{Tm}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	моноклін.	2/m	$P2_1/n$	4	11,466(2) 11,641(3) 10,578(4) 111,30(3)	1315,4
$\text{Cs}[\text{Dy}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	моноклін.	2/m	$P2_1/n$	4	10,859(3) 11,217(4) 11,887(3) 108,55(2)	1372,6



Крім того, дослідження фазового складу продуктів перероблення дифракційними рентгенівськими методами дозволяє також прогнозувати особливості й характер перетворень, їх стадійність, розробляти регламенти і режими формування, проводити керований синтез виробництва конкретних видів продукції, вибирати кращий варіант способу перероблення.

Приклади формування каталітично-активних перовскітоподібних фаз, описані у роботах [11, 14, 20], наочно ілюструють цінність одержаної системи знань про процеси перетворень у системах РЗЕ-вмісних нітратних попередників і кристалохімічні властивості зразків координаційних нітратів Ln для з'ясування взаємозв'язку між способом приготування, варіативністю методу активації систем, методологією виготовлення і фазовим складом, параметрами решіток, величиною питомої поверхні, морфологією складових частинок, каталітичною активністю зразків в реакціях неповного окиснення вуглеводів та інших сферах використання. Накопичені відомості дозволяють глибше розібратися в механізмах процесів і ефективніше використовувати наноструктуровані перовскітоподібні сполуки і тверді розчини на їх основі як прекурсори для отримання інших перовскітоподібних фаз шляхом реакцій іонного обміну, що може суттєво спростувати процедури синтезу цільових продуктів.

### Висновки.

1. Комплексним системним дослідженням взаємодії структурних компонентів у системах нітратів рідкісноземельних і ІА елементів періодичної системи – прекурсорів сучасних багатоконпонентних оксидних функціональних матеріалів на їх основі – встановлено утворення цілого класу лужних координаційних нітратів лантанодів. Усі вони синтезовані в монокристалічному виді і всебічно вивчені. З'ясовані об'єктивні кристалохімічні закономірності будови цього типу сполук поглиблюють розуміння про:

- хімічні і фізичні властивості Ln, їх комплексуювальну здатність,
- можливість утворення й існування в аналогічних системах асоційованих нових фаз і їх стійкість,
- вплив природи лантанодів і лужних металів на структуру комплексних аніонів і сполук у цілому, – індивідуальність Ln комплексів,
- існування ізотипних за складом і структурою груп сполук за природними рядами лантанодів і лужних металів,
- роль  $\text{NO}_3^-$  груп в стереохімії цього класу нітратів,
- роль води у формуванні найближчого оточення іонів  $\text{Ln}^{3+}$ - комплексуювачів,

2. Одержані дані є основою для виявлення, ідентифікації, контролю утворюваних фаз, визначення елементного складу і вмісту проб, проведення аналізу і порівняння фазового стану об'єктів у підготовчих стадіях перероблення в інноваційних технологіях з використанням нітратних попередників елементів різної електронної структури і різними комбінованими способами їх активації, встановлення технологічно-функціональних залежностей, керованого модифікування властивостей продуктів синтезу.

### Список літератури

1. Мазуренко Е. А., Герасемчук А. И., Трунова Е. К. и др. Координационные соединения металлов – прекурсоры функциональных материалов. *Укр. хим. журн.* 2004. Т. 70, № 7. С. 32–37.
2. Белоус А. Г. Некоторые тенденции развития функциональных материалов на основе сложных оксидных систем. *Укр. хим. журн.* 2009. Т. 75, № 7. С. 3–14.
3. Zhang Q., Schmidt N., Lan J. et al. A facile method for the synthesis of the  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  solid state electrolyte. *Chem. Com.* 2014, vol. 50, pp. 5593–5596.
4. Гавриленко О.М., Пашкова О.В., Білоус А.Г. Кристалохімічні особливості та властивості  $\text{Li}^+$ ,  $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -заміщених ніобатів лантану і структурою дефектного перовскіту. *Укр. хим. журн.* 2005. Т. 71, № 8. С. 73–77.
5. Фортальнова Е. А., Гавриленко О. Н., Белоус А. Г. и др. Литий-проводящие оксиды: синтез, структура, электропроводящие свойства. *Рос. хим. журн.* 2008. Т. 111, № 5. С. 43–51.
6. Гавриленко О. М. Літій-провідні матеріали на основі ніобатів і танталатів лантану: синтез, структура, властивості. *Укр. хим. журн.* 2004. Т. 70, № 9. С. 31–34.
7. Chu W-F., Thangadural V., Weppner W. Ionics – a key technology for our energy and environmental needs on the rise. *Ionics.* 2006, no. 12, pp. 1–6.
8. Ramzy A., Thangadural V. Tailor-Made Development of Fast Li Ion Conducting Garnet-Like Solid Electrolytes. *A. Chem. Soc.* 2010, vol. 2, no. 2, pp. 385–390.
9. Белоус А.Г. Сложные оксиды металлов для сверхвысокочастотных и высокопропускаемых диэлектриков. *Укр. хим. журн.* 2008. Т. 74, № 1. С. 3–21.
10. Jena H., Govindan Kutty K.V. Studies on the ionic transport and structural investigations of  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  perovskite synthesized by wet chemical methods and the effect of Ce, Zr substitution at Ti site. *J. Mater. Sci.* 2005, vol. 40, pp. 4737–4748.
11. Пат. 2440292 С 2 RU, С 01 В 3/18 Способ получения перовскитов / Яковлева И.С., Исупова Л.А. (RU); заявка 2009149781/05; заявл. 31.12.2009; опубл. 20.01.2012. Бюл. № 2, 19 с.
12. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *American Chemical Society. Chem. Rev.* 2016, vol. 116, pp. 14493–14586.
13. Schaak R. E., Mallouk T. E. Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions. *Chemistry of Materials.* 2002, vol. 14, no. 4, pp. 1455–1471.
14. Mendoza E., Padmasree K.P., Montemayor S.M. et al. Molten salts synthesis and electrical properties of Sr- and/or Mg-doped perovskite-type  $\text{LaAlO}_3$  powders. *Journal of Materials Science.* 2012, vol. 47, pp. 6076–6085.
15. Крюкова А.И., Коршунов И.А., Жаркова А.С. и др. Комплексообразование редких земель в нитратных расплавах. III, IV Изучение комплексообразования неодима и празеодима методом физико-химического анализа. *Радиохимия.* 1974. Т. 16, № 6. С. 791–798.
16. Manek E., Meyer G. Synthese und Struktur der ersten wasserfreien ternären Lithiumnitrate der Lanthanide,  $\text{Li}_2[\text{M}(\text{NO}_3)_3]$  (M = La, Pr–Eu). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 1993, vol. 619, no. 3, pp. 513–516.
17. Manek E., Meyer G. Ternäre Lithium-Selten-Erd-Nitrate mit einsamen Nitraten:  $\text{Li}_3[\text{M}(\text{NO}_3)_3](\text{NO}_3)$  (M = Gd–Lu, Y). Die Kristallstruktur von  $\text{Li}_3\text{Er}(\text{NO}_3)_6$ . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 1995, vol. 621, no. 11, pp. 1903–1906.
18. Зверева И. А., Санкович А. М., Миссюль А. Б. и др. Механизм образования перовскитоподобного слоистого оксида  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . *Физика и химия стекла.* 2010. Т. 36, № 2. С. 261–269.
19. Зверева И.А., Санкович А.М., Миссюль А.Б. Термическая устойчивость слоистых перовскитоподобных оксидов  $\text{NaNdTiO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . *Журнал общей химии.* 2010. Т. 80, №7. С. 1076–1082.
20. Родионов И. А., Силоков О. И., Зверева И. А. Исследование фотокаталитической активности слоистых оксидов  $\text{ALnTiO}_4$  (A = Na, Li, H). *Журнал общей химии.* 2012, № 4. С. 548–555.
21. Пат. 43549 Україна. МПК G 05 D 23/00. Спосіб програмного формування лінійного закону зміни температури нагрівника / О.Г. Дрючко, Д.О. Стороженко, Н.В. Бунякіна, І.О. Іваницьк – у 2009 01783; Заявлено 02.03.2009; Опубл. 25.08.2009, Бюл. №16. 10 с.
22. Стороженко Д. О., Дрючко О. Г., Бунякіна Н. В. та ін. Хімічна взаємодія й фазоутворення у сульфатах, нітратних, хлоридних

- водно-солевих системах неодиму і лужних металів. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2013, № 57 (1030). С. 121–126.
23. Дрючко О. Г., Стороженко Д. О., Бунякіна Н. В. та ін. Хімічна взаємодія і фазоутворення у нітратних водно-солевих системах рідкоземельних елементів і літію. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2015, № 52 (1094). С. 29–35.
  24. Дрючко О. Г. Використання особливостей поведінки структурних компонентів РЗЕ-вмісних водно-солевих систем у підготовчих процесах формування багатоконпонентних оксидних функціональних матеріалів. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. 2014, № 53 (1095). С. 33–40.
  25. Дрючко О. Г., Стороженко Д. О., Бунякіна Н. В. та ін. Хімічні перетворення і властивості проміжних фаз у багатоконпонентних РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів у ході оброблення з тепловою активацією. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. 2017, № 48 (1269). С. 34–46.
  26. Eriksson B., Larsson L. O., Niinisto L. et al. Crystal and molecular structure of potassium diaquapentanitratolanthanate (III). *Acta Chem. Scand.* 1980. A 34. No. 8. pp. 567–572.
  27. Carnall W. T., Siegel S., Ferraro J. R. et al. Anhydrous double nitrate salts of lanthanoides. *Inorg. Chem.* 1973, vol. 12, no. 3, pp. 560–564.
  28. Вигдорчик А. Г., Малиновский Ю. А., Дрючко А. Г. Получение и кристаллическая структура Cs[Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]. *Журнал структурной химии*. 1989. Т. 30, № 5. С. 175–179.
  29. Вигдорчик А. Г., Малиновский Ю. А., Дрючко А. Г. Получение и кристаллическая структура Cs<sub>2</sub>[Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]. *Кристаллография*. 1989. Т. 34, В. 2. С. 292–296.
- ### References (transliterated)
1. Mazurenko E. A., Gerasemchuk A. I., Trunova E. K. i dr. Koordinacionnye soedinenija metallov – prekursorsy funkcional'nyh materialov [Coordination compounds of metals – precursors of functional materials]. *Ukr. chem. journal*. 2004, vol. 70, no. 7. pp. 32–37.
  2. Belous A. G. Nekotorye tendencii razvitija funkcional'nyh materialov na osnove slozhnyh oksidnyh system [Some trends in the development of functional materials based on complex oxide systems]. *Ukr. chem. journal*. 2009, vol. 75, no. 7. pp. 3–14.
  3. Zhang Q., Schmidt N., Lan J. et al. A facile method for the synthesis of the Li<sub>0.3</sub>La<sub>0.57</sub>TiO<sub>3</sub> solid state electrolyte. *Chem. Com.* 2014, vol. 50, pp. 5593–5596.
  4. Gavrilenko O. M., Pashkova O. V., Bilous A. G. Kristalohimichni osoblivosti ta vlastivosti Li<sup>+</sup>, {Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>}-zamiwениh niobativ lantanu i strukturoju defektnogo perovskitu [Crystallochemical properties and properties of Li<sup>+</sup>, {Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>}-substituted niobates of lanthanum and the structure of defective perovskite]. *Ukr. chem. journal*. 2005, vol. 71, no. 8. pp. 73–77.
  5. Fortal'nova E. A., Gavrilenko O. N., Belous A. G. i dr. Litijprovodjajwie oksidy: sintez, struktura, jelektroprovodjajwie svojstva [Lithium conductive oxides: synthesis, structure, electrically conducting properties]. *Ros. chem. journal*. 2008, vol. LII, no. 5. pp. 43–51.
  6. Gavrilenko O. M. Litij-providni materiali na osnovi niobativ i tantalatив lantanu: sintez, struktura, vlastivosti [Lithium-conductive materials based on niobates and tantalates of lanthanum: synthesis, structure, properties]. *Ukr. chem. journal*. 2004, vol. 70, no. 9. pp. 31–34.
  7. Chu W.-F., Thangadural V., Weppner W. Ionics – a key technology for our energy and environmental needs on the rise. *Ionics*. 2006, no. 12, pp. 1–6.
  8. Ramzy A., Thangadural V. Tailor-Made Development of Fast Li Ion Conducting Garnet-Like Solid Electrolytes. *A. Chem. Soc.* 2010, vol. 2, no. 2, pp. 385–390.
  9. Belous A. G. Slozhnye oksidy metallov dlja sverhvisokochastotnyh i vysokopronicaemyh dijelektrikov [Complex metal oxides for super-high-frequency and high-permeability dielectrics]. *Ukr. chem. journal*. 2008, vol. 74, no. 1. pp. 3–21.
  10. Jena H., Govindan Kutty K. V. Studies on the ionic transport and structural investigations of La<sub>0.5</sub>Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> perovskite synthesized by wet chemical methods and the effect of Ce, Zr substitution at Ti site. *J. Mater. Sci.* 2005, vol. 40, pp. 4737–4748.
  11. Pat. 2440292 S 2 RU, C 01 B 3/18 Sposob poluchenija perovskitov [Method for obtaining perovskites]. Yakovleva I.S., Isupova L.A. (RU); application 2009149781/05; claimed. 31.12.2009; publ. 20.01.2012. Bul. no. 2, 19 p.
  12. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *American Chemical Society. Chem. Rev.* 2016, vol. 116, pp. 14493–14586.
  13. Schaak R. E., Mallouk T. E. Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions. *Chemistry of Materials*. 2002, vol. 14, no. 4, pp. 1455–1471.
  14. Mendoza E., Padmasree K. P., Montemayor S. M. et al. Molten salts synthesis and electrical properties of Sr- and/or Mg-doped perovskite-type LaAlO<sub>3</sub> powders. *Journal of Materials Science*. 2012, vol. 47, pp. 6076–6085.
  15. Krjukova A. I., Korshunov I. A., Zharkova A.S. i dr. Kompleksoobrazovanie redkih zemel' v nitratnyh rasplavah. III, IV Izuchenie kompleksoobrazovanija neodima i praeodima metodom fiziko-himicheskogo analiza [Complexation of rare earths in nitrate melts. III, IV Study of the complexation of neodymium and praeodymium by the method of physical and chemical analysis]. *Radiochemistry*. 1974. vol. 16, no. 6. pp. 791–798.
  16. Manek E., Meyer G. Synthese und Struktur der ersten wasserfreien ternären Lithiumnitrate der Lanthanide, Li<sub>2</sub>[M(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] (M = La, Pr–Eu). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1993, vol. 619, no. 3, pp. 513–516.
  17. Manek E., Meyer G. Ternäre Lithium-Selten-Erd-Nitrate mit einsamen Nitrationen: Li<sub>3</sub>[M(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>](NO<sub>3</sub>) (M = Gd–Lu, Y). Die Kristallstruktur von Li<sub>3</sub>Er(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1995, vol. 621, no. 11, pp. 1903–1906.
  18. Zvereva I.A., Sankovich A.M., Missjul' A.B. i dr. Mehanizm obrazovanija perovskitopodobnogo sloistogo oksida Na<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> [Mechanism of formation of perovskite-like layered oxide Na<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]. *Physics and chemistry of glass*. 2010. vol. 36, no. 2. pp. 261–269.
  19. Zvereva I. A., Sankovich A. M., Missjul' A. B. Termicheskaja ustojchivost' sloistyh perovskitopodobnyh oksidov NaNdTiO<sub>4</sub> i Na<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> [Thermal stability of layered perovskite-like oxides NaNdTiO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]. *Journal of General Chemistry*. 2010. vol. 80, no. 7. pp. 1076–1082.
  20. Rodionov I. A., Siljukov O. I., Zvereva I. A. Issledovanie fotokataliticheskoj aktivnosti sloistyh oksidov ALnTiO<sub>4</sub> (A = Na, Li, H) [Investigation of the photocatalytic activity of layered oxides ALnTiO<sub>4</sub> (A = Na, Li, H)]. *Journal of General Chemistry*. 2012, no. 4. pp. 548–555.
  21. Pat. 43549 Ukraїna. MPK G 05 D 23/00. Sposib programnogo formuvannya liniynogo zakonu zmini temperaturi nagrivnika [Sposib program zakonovannya linnijnogo law zmini temperaturi nagrevnika]. O. G. Dryuchko, D. O. Storozhenko, N. V. Bunjakina, I. O. Ivanice – u 2009 01783; Declared 02.03.2009; Opubl. 25.08.2009, Bul. no.16. 10 p.
  22. Storozhenko D. O., Drjuchko O. G., Bunjakina N. V. ta in. Himichna vzajemodija j fazoutvorennya u sul'fatah, nitratnih, hloridnih vodnosol'ovih sistemah neodimu i luzhnyh metaliv [Chemical interaction and phase formation in sulfates, nitrate, chloride water-salt systems of neodymium and alkali metals]. *Bulletin of the NTU "KhPI"*. 2013, no. 57 (1030). pp. 121–126.
  23. Drjuchko O. G., Storozhenko D. O., Bunjakina N. V. ta in. Himichna vzajemodija i fazoutvorennya u nitratnih vodnosol'ovih sistemah rikozemel'nyh elementiv i litiju [Chemical interaction and phase formation in nitrate water-salt systems of rare earth elements and lithium]. *Bulletin of the NTU "KhPI"*. 2015, no. 52 (1094). pp. 29–35.
  24. Drjuchko O. G. Viktoristannja osoblivostej povedinki strukturnih komponentiv RZE-vmisnih vodnosol'ovih sistem u pidgotovchih procesah formuvannya bagatokomponentnih oksidnih funkcional'nyh materialiv [Use of features of behavior of structural components of RE-containing water-salt systems in the preparatory processes of formation of multicomponent oxide functional materials]. *Bulletin of the NTU "KhPI". Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology*. 2014, no. 53 (1095). pp. 33–40.
  25. Drjuchko O. G., Storozhenko D. O., Bunjakina N. V. ta in. Himichni peretvorennya i vlastivosti promizhnyh faz u bagatokomponentnih RZE-vmisnih sistemah nitratnih prekursoriv u hodi obrobлення z teplovoju aktivacieju [Chemical transformations and properties of intermediate phases in multicomponent RE-containing systems of nitrate precursors during processing with thermal activation]. *Bulletin of the NTU "KhPI". Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology*. 2017, no. 48 (1269). pp. 34–46.
  26. Eriksson B., Larsson L. O., Niinisto L. et al. Crystal and molecular structure of potassium diaquapentanitratolanthanate (III). *Acta Chem. Scand.* 1980. A 34. No. 8. pp. 567–572.

27. Carnall W.T., Siegel S., Ferraro J.R. et al. Anhydrous double nitrate salts of lanthanoides. *Inorg. Chem.* 1973, vol. 12, no. 3, pp. 560–564.
28. Vigdorčik A. G., Malinovskij Ju. A., Drjuchko A. G. Poluchenie i kristallicheskaja struktura Cs[Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] [Preparation and crystalline structure of Cs[Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]]. *Journal of structural chemistry.* 1989. vol. 30, no. 5. pp. 175-179.
29. Vigdorčik A. G., Malinovskij Ju. A., Drjuchko A. G. Poluchenie i kristallicheskaja struktura Cs<sub>2</sub>[Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [Preparation and crystalline structure of Cs<sub>2</sub>[Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]]. *Crystallography.* 1989. vol. 34, no. 2. pp. 292-296.

Надійшла (received) 31.07.2018

### *Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

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

**Стороженко Дмитро Олексійович (Стороженко Дмитрий Алексеевич, Storozhenko Dmytro Oleksiyovych)** – кандидат хімічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, завідувач кафедри хімії, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7920-5161>; e-mail: [storchem31415S@gmail.com](mailto:storchem31415S@gmail.com)

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

**Коробко Богдан Олегович (Коробко Богдан Олегович, Korobko Bogdan Olegovich)** – доктор технічних наук, доцент, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, перший проректор – проректор із науково-педагогічної роботи, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9086-3904>; e-mail: [korobko@pntu.edu.ua](mailto:korobko@pntu.edu.ua)

*Т. А. БІЛОУС, А. Г. ТУЛЬСЬКА, І. Х. ШАХІН, С. О. САМОЙЛЕНКО*

### **ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ПРОМОТОРІВ УТВОРЕННЯ ПЕРОКСО-ГРУП ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ ПЕРОКСИОЦТОВОЇ КИСЛОТИ**

Пероксиоцтова кислота – це сильний дезінфектант з широким спектром антимікробної активності. Використовується як дезінфікуючий і протимікробний засіб. Переваги використання пероксиоцтової кислоти: відсутні стійкі токсичні похідні, незначна залежність від рН, ефективність та короткий час контакту. В промислових масштабах одержують хімічним синтезом, проте він має безліч суттєвих недоліків. Застосування електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти, безпосередньо на місцях використання, виключає витрати пов'язані з хімічним синтезом, транспортуванням та зберіганням. Продемонстрована можливість електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти з концентраціями, достатніми для практичного використання в різноманітних галузях. Обґрунтовано необхідність застосування промоторів утворення пероксо-груп для збільшення виходу за струмом цільового продукту. Показано, що аніони, адсорбовані на поверхні платинового електроду, впливають на селективність анодного процесу і швидкість виділення кисню. Методом вольтамперометрії досліджено вплив добавок іонів  $\text{CNS}^-$ ,  $\Gamma$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  на кінетику анодних процесів в водному розчині  $3 \text{ моль/дм}^3 \text{ CH}_3\text{COOH} + 0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  на платиновому електроді. Введення до складу електроліту добавок іонів  $\text{CNS}^-$ ,  $\Gamma$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  призводить до гальмування суміщеного анодного процесу – виділення кисню. Показано, що збільшення концентрації добавок ( $\text{CNS}^-$ ,  $\Gamma$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) в діапазоні  $0,001 \dots 0,1 \text{ моль/дм}^3$  призводить до переважної адсорбції введених іонів на поверхні платинового електроду. Доцільно використовувати добавки іонів  $\Gamma$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  до електроліту для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти, бо вони сприяють досягненню максимального виходу за струмом цільового продукту ( $1,4 \dots 2,1 \%$ ). Добавка іонів  $\text{CNS}^-$  не ефективна, її введення до складу електроліту електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти призводить до зменшення виходу за струмом цільового продукту. Електрохімічний синтез пероксиоцтової кислоти доцільно проводити в діапазоні потенціалів  $2,4 \dots 2,7 \text{ В}$  та в діапазоні густин струму  $500 \dots 3500 \text{ А/м}^2$ . При цьому спостерігається максимальний вихід за струмом цільового продукту.

**Ключові слова:** пероксиоцтова кислота, оцтова кислота, сульфатна кислота, електрохімічний синтез, промотори, платиновий анод.

*Т. А. БЕЛОУС, А. Г. ТУЛЬСКАЯ, И. Х. ШАХИН, С. А. САМОЙЛЕНКО*

### **ОБОСНОВАНИЕ ВИБОРА ПРОМОТОРОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРОКСО-ГРУПП ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПЕРОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

Пероксиуксусная кислота – это сильный дезинфектант с широким спектром антимикробной активности. Используется как дезинфицирующее и противомикробное средство. Преимущества использования пероксиуксусной кислоты: отсутствуют стойкие токсичные производные, незначительная зависимость от pH, эффективность и недлительное время контакта. В производственных масштабах получают химическим синтезом, но он имеет множество существенных недостатков. Применение электрохимического синтеза пероксиуксусной кислоты, непосредственно на местах использования, исключает расходы, связанные с химическим синтезом, транспортировкой и хранением. Продемонстрирована возможность электрохимического синтеза пероксиуксусной кислоты с концентрациями, достаточными для практического использования в различных областях. Обоснована необходимость использования промоторов образования пероксо-групп для увеличения выхода по току целевого продукта. Показано, что анионы, адсорбированные на поверхности платинового электрода, влияют на селективность анодных процессов и скорость выделения кислорода. Методом вольтамперометрии исследовано влияние добавок ионов  $\text{CNS}^-$ ,  $\Gamma$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  на кинетику анодных процессов в водном растворе  $3 \text{ моль/дм}^3 \text{ CH}_3\text{COOH} + 0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  на платиновом электроде. Введение в состав электролита добавок ионов  $\text{CNS}^-$ ,  $\Gamma$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  приводит к торможению совмещенного анодного процесса – выделения кислорода. Показано, что увеличение концентрации добавок ( $\text{CNS}^-$ ,  $\Gamma$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) в диапазоне  $0,001 \dots 0,1 \text{ моль/дм}^3$  приводит к преимущественной адсорбции введённых ионов на поверхности платинового электрода. Целесообразно использовать добавки ионов  $\Gamma$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  к электролиту для электрохимического синтеза пероксиуксусной кислоты, потому что они способствуют достижению максимального выхода по току целевого продукта ( $1,4 \dots 2,1 \%$ ). Добавка ионов  $\text{CNS}^-$  не эффективна, ее введение в состав электролита электрохимического синтеза пероксиуксусной кислоты приводит к уменьшению выхода по току целевого продукта. Электрохимический синтез пероксиуксусной кислоты целесообразно проводить в диапазоне потенциалов  $2,4 \dots 2,7 \text{ В}$  и в диапазоне плотностей тока  $500 \dots 3500 \text{ А/м}^2$ . При этом наблюдается максимальный выход по току целевого продукта.

**Ключевые слова:** пероксиуксусная кислота, уксусная кислота, серная кислота, электрохимический синтез, промоторы, платиновый анод.

*T. A. BILOUS, A. G. TULSKAYA, I. H. SHAHINE, S. A. SAMOYLENKO*

### **JUSTIFICATION OF PROMOTERS OF PEROXIDE-PARTICLES FORMATION FOR ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF PEROXYACETIC ACID**

Peroxyacetic acid is a strong disinfectant with a wide spectrum of antimicrobial activity. It has been widely used in medical and hygiene fields, and disinfection of wastewater. The advantages of peroxyacetic acid are: no stable toxic derivatives, the dependence on pH is insignificant, efficiency and contact time are nondurable. Peroxyacetic acid is produced on an industrial scale by chemical synthesis. The output product requires specific storage conditions. Electrochemical methods of synthesis of peroxyacetic acid are divided into two directions: 1) production of PAA by the cathodic generation of hydrogen peroxide with the presence of acetic acid; 2) production peroxyacetic acid through the anodic oxidation. The advantages of electrochemical synthesis are production of peroxyacetic acid directly "in situ" and synthesis of diluted peroxyacetic acid and acetic acid. However, the concentration of peroxyacetic acid is lower comparing to the chemical synthesis, which can be defined as a disadvantage. The need for application of peroxide promoters for increasing the current efficiency has been justified. It has been shown the anions that have been adsorbed on the platinum surface have a great impact on the anodic selectivity and speed of oxygen providing. The influence of  $\text{CNS}^-$ ,  $\Gamma$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  on the anode kinetics in  $3 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{COOH} + 0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution has been studied by voltammetry on platinum surface. Addition of  $\text{CNS}^-$ ,  $\Gamma$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  leads to decreasing of combined anode process – oxygen providing. It has been shown that increasing of  $\text{CNS}^-$ ,  $\Gamma$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  concentration in range  $0,001 \dots 0,1 \text{ mol/dm}^3$  leads to the primary adsorption of these ions on the platinum surface. The addition of  $\Gamma$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  for electrochemical synthesis of peroxyacetic acid is quietly reasonable. They are supposed to encourage the current efficiency ( $1,4 \dots 2,1 \%$ ). The addition of  $\text{CNS}^-$  is non-reasonable due to the decreasing of current efficiency. Electrochemical synthesis of peroxyacetic acid should be performed in the range of potential from 2,4 to 2,7 V in the range of current density from 500 to 3500  $\text{A/m}^2$  which corresponds to the maximum current output.

**Keywords:** peroxyacetic acid, acetic acid, sulfuric acid, electrochemical synthesis, promoters, platinum anode.

© Т. А. Білоус, А. Г. Тульська, І. Х. Шахін, С. О. Самойленко, 2018

*Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*

*Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 39(1315) 2018*

**Вступ.** Пероксиоцтова кислота (ПООК) – це сильний дезінфектант з широким спектром антимікробної активності. Бактерицидна та спороцидна концентрація ПООК відповідає значенням 0,001...0,3 %, а наприклад, пероксиду водню – відповідно 1...3 %. Використовується як дезінфікуючий і протимікробний засіб в медицині та харчовій промисловості, для дезінфекції стічних вод, як пастеризатор на пивоварнях та винних заводах, як вибілювальний агент в целюлозно-паперовому та текстильному виробництві, в промисловості для синтезу епоксидних з'єднань і т.п. Переваги ПООК: відсутні стійкі токсичні похідні, незначна залежність від рН, ефективність та короткий час контакту. Широкому розповсюдженню перешкоджає висока вартість ПООК пов'язана з обмеженням виробництвом та нетривалим терміном зберігання.

В промислових масштабах ПООК одержують хімічним синтезом, шляхом взаємодії концентрованої оцтової кислоти з концентрованим пероксидом водню в присутності кислотного каталізатору. В якості кислотного каталізатору найчастіше використовують  $H_2SO_4$  [1]. Процес утворення ПООК хімічним способом відбувається зі значними втратами пероксиду водню, а кінцевий продукт потребує застосування стабілізаторів та спеціальних умов зберігання.

Застосування електрохімічних методів синтезу ПООК, безпосередньо на місцях використання, виключає витрати пов'язані з хімічним синтезом, транспортуванням та зберіганням, кислота виробляється у кількості, необхідній для споживання [2–4].

Актуальною проблемою для електрохімічного синтезу ПООК є пошук промоторів утворення пероксо-груп та як наслідок цього збільшення виходу за струмом цільового продукту. Відомо, що аніони, адсорбовані на поверхні платини, впливають на селективність анодного процесу і швидкість виділення кисню. Тому великий інтерес викликає дослідження впливу добавок роданід- [5] та галоген-іонів на кінетику анодних процесів в водних розчинах оцтової кислоти. Тим більш, що  $Cl^-$  та  $F^-$  являються промоторами при електрохімічному синтезі пероксидсульфатної кислоти та її солей.

**Мета роботи.** Дослідити вплив роданід- та галоген-іонів на кінетику анодних процесів в водному розчині  $3 \text{ моль/дм}^3 \text{ CH}_3\text{COOH} + 0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ . На основі експериментальних досліджень рекомендувати склад електроліту при якому досягається максимальний вихід за струмом ПООК.

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

Вольт-амперні залежності отримували за допомогою потенціостату Р-45Х. Швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с.

Поляризаційні виміри проводили в електрохімічній комірці при температурі 284...287 К. В якості аноду використовували платиновий диск з робочою поверхнею  $1,13 \text{ см}^2$ . Допоміжний електрод – платина. Електрод порівняння – хлорид-срібний, підведений до поверхні аноду за допомогою скляного ключа. Всі значення потенціалів перераховані відносно водневого електроду.

Електроліз проводили в електролізері з розділенням катодного і анодного простору діафрагмою з полівінілхлориду. Товщина шару електроліту складала 10 мм. Задану температуру електроліту підтримували шляхом пропускання проточної води (278...281 К) через охолоджуючу камеру електролізера. Джерело живлення постійного струму Б5-46. Анод – платина, з робочою поверхнею  $17,5 \text{ см}^2$ . Допоміжний електрод – 12Х18Н10Т.

Концентрацію напрацьованої ПООК визначали методом йодометричного титрування.

**Результати експерименту та їх обговорення.** Напрямок анодного процесу в розчинах ацетатів залежить від великої кількості умов проведення процесу. Найбільший вплив мають: рН електроліту, матеріал аноду, потенціал аноду, температура, наявність в складі електроліту промоторів та інгібіторів [2–4].

Практично не можливе проведення електрохімічного синтезу цільового продукту (ПООК) без участі побічних суміщених процесів [2–4]. Маючи за мету гальмування виділення кисню доцільно проводити процес електролізу з використанням анодних матеріалів з високою перенапругою виділення кисню, в концентрованих водних розчинах оцтової кислоти, з добавками промоторів утворення пероксо-груп [2–4].

Високий питомий опір електроліту ( $\kappa = 0,6...1,6 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$  при 288 К) являється однією з основних проблем електролізу водних розчинів оцтової кислоти, що заважає досягненню потенціалів утворення ПООК. На основі попередніх досліджень ця проблема була вирішена введенням до складу електроліту електропровідної добавки  $H_2SO_4$  в кількості  $0,5 \text{ моль/см}^3$  [4].

Поляризаційні залежності отримані для  $3 \text{ моль/дм}^3 \text{ CH}_3\text{COOH} + 0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  з добавками іонів:  $CNS^-$ ,  $\Gamma$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ . Добавка іонів здійснювалась шляхом введення в електроліт відповідних солей лужних металів. Поляризаційні виміри проводили на плоскому платиновому аноді з ізольованою тильною та торцевими сторонами. Платиновий анод було обрано через високу перенапругу протікання побічного процесу – виділення кисню. Також кінетика анодного процесу на платині в водних розчинах добре досліджена в широкому діапазоні рН та потенціалів [2–4].

Отримані результати (рис. 1) вказують на вплив концентрації  $CNS^-$  в електроліті на протікання анодних процесів на платині. Добавка  $NH_4CNS$  в кількості  $0,001 \text{ моль/дм}^3$  гальмує виділення кисню в усьому інтервалі досліджуваних густин струму (рис. 1, лінія 2). При цьому нахил прямолінійних ділянок поляризаційної залежності зменшився в порівнянні з аналогічною залежністю для електроліту без добавки  $CNS^-$ . Гальмування виділення кисню на платині при низьких концентраціях  $NH_4CNS$  можна пояснити специфічною адсорбцією  $CNS^-$  на поверхні робочого електроду.

Збільшення концентрації  $NH_4CNS$  до  $0,01 \text{ моль/дм}^3$  та далі (рис. 1) призводить до переважної адсорбції  $CNS^-$  на поверхні робочого електроду та зниженню поляризації аноду при потенціалах, що відповідають процесу виділення кисню. Прямолінійна

ділянка при потенціалах 0,7...1,0 В для залежностей 3 та 4 на рисунку 2 відповідає процесу електрохімічного окиснення  $\text{CNS}^-$  по наступному механізму (в кислому середовищі):

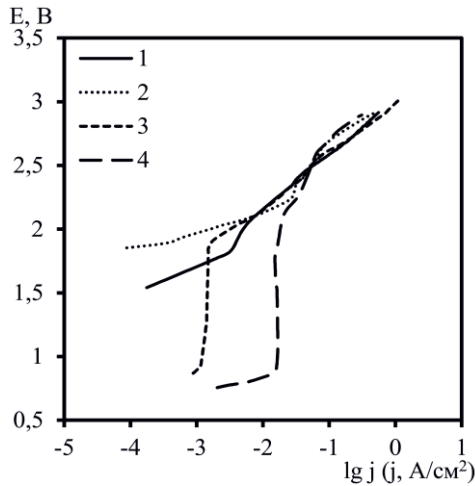
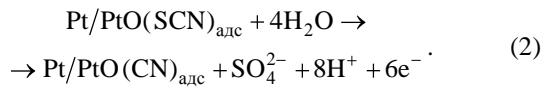


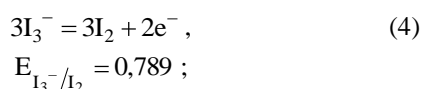
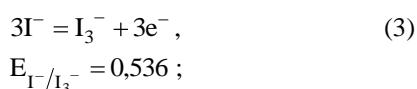
Рис. 1 – Вольтамперні залежності на платиновому електроді отримані в 3 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 0,5 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з концентрацією добавки  $\text{CNS}^-$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,01; 4 – 0,1

Стадія (1) протікає швидко, а стадія (2) – повільно. Слід зауважити, що електрохімічне окиснення  $\text{CNS}^-$  по даному механізму можливо лише в діапазоні високої концентрації ( $> 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) роданідів [6].

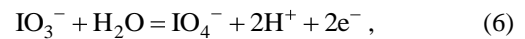
Прямолінійна ділянка при потенціалах 2,5...3 В для залежностей 1...4 на рисунку 1 відповідає процесу електрохімічного утворення ПООК [2–4]. Робочі густини струму при цьому знаходяться в діапазоні 1000...4000 А/м<sup>2</sup>.

Рисунок 2 вказує на вплив концентрації  $\Gamma^-$  в електроліті на протікання анодних процесів на платині. Добавка  $\text{KI}$  в кількості 0,001 моль/дм<sup>3</sup> призводить до гальмування виділення кисню в усьому інтервалі досліджуваних густин струму за рахунок специфічної адсорбції  $\Gamma^-$  на поверхні робочого електроду (рис. 2, лінія 2).

Подальше збільшення концентрації  $\text{KI}$  призводить до переважної адсорбції  $\Gamma^-$  на поверхні робочого електроду та зниженню поляризації аноду при потенціалах, що відповідають процесу виділення кисню. Прямолінійні ділянки при потенціалах 1,1...1,4 В та 1,6...2,1 В для залежностей 3 та 4 на рисунку 2 відповідають процесу електрохімічного окиснення  $\Gamma^-$  по наступному механізму (в кислому середовищі):



$$E_{\text{I}_2/\text{IO}_3^-} = 1,178 - 0,0709 \cdot \text{pH};$$



$$E_{\text{IO}_3^-/\text{IO}_4^-} = 1,653 - 0,0591 \cdot \text{pH}.$$

Згідно приведеного механізму стадії (3) та (4) протікають швидко, стадії (5) та (6) – повільно. При концентраціях  $\text{KI} \geq 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> повільно протікає лише стадія (6).

Прямолінійна ділянка при потенціалах 2,3...2,8 В для залежностей 1...4 на рисунку 2 відповідає процесу електрохімічного утворення ПООК [2–4], робочі густини струму при цьому знаходяться в діапазоні 500...3500 А/м<sup>2</sup>.

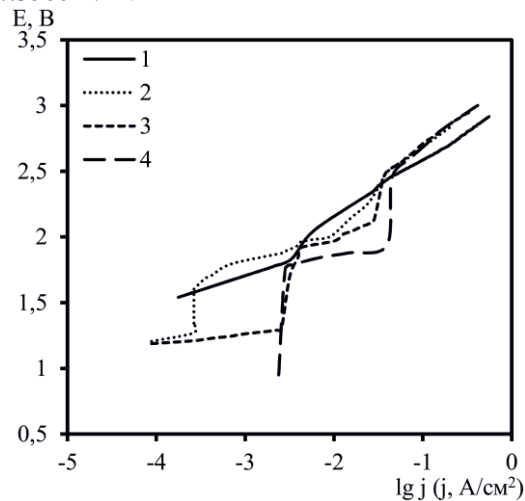
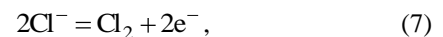
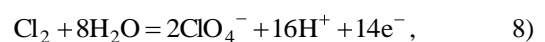


Рис. 2 – Вольтамперні залежності на платиновому електроді отримані в 3 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 0,5 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з концентрацією добавки  $\Gamma^-$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,01; 4 – 0,1.

Рисунок 3 вказує на вплив концентрації  $\text{Cl}^-$  в електроліті на протікання анодних процесів на платині. Добавка  $\text{KCl}$  в діапазоні концентрацій 0,001...0,1 моль/дм<sup>3</sup> призводить до переважної адсорбції  $\text{Cl}^-$  на поверхні робочого електроду та зниженню поляризації аноду при потенціалах, що відповідають процесу виділення кисню. Прямолінійна ділянка при потенціалах 1,2...1,7 В для залежностей 2...4 на рисунку 3 відповідає процесу електрохімічного окиснення  $\text{Cl}^-$  по наступному механізму (в кислому середовищі):



$$E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = 1,359;$$



$$E_{\text{Cl}_2/\text{ClO}_4^-} = 1,389 - 0,0675 \cdot \text{pH}.$$

Прямолінійна ділянка при потенціалах 2,5...2,8 В для залежностей 1...4 на рисунку 3 відповідає процесу електрохімічного утворення ПООК [2–4], робочі густини струму при цьому знаходяться в діапазоні 500...3500 А/м<sup>2</sup>. Слід зауважити, що найменший нахил даної прямолінійної ділянки спостерігається для залежності 2 в порівнянні з іншими на рисунку 3.

Рисунок 4 вказує на вплив концентрації  $\text{Br}^-$  в електроліті на протікання анодних процесів на платині.

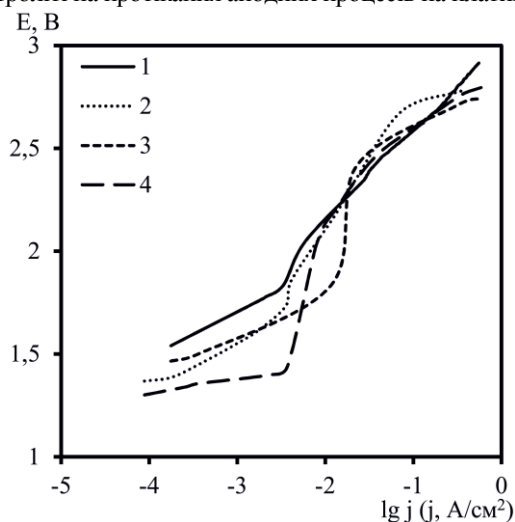


Рис. 3 – Вольтамперні залежності на платиновому електроді отримані в 3 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 0,5 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з концентрацією добавки  $\text{Cl}^-$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,01; 4 – 0,1

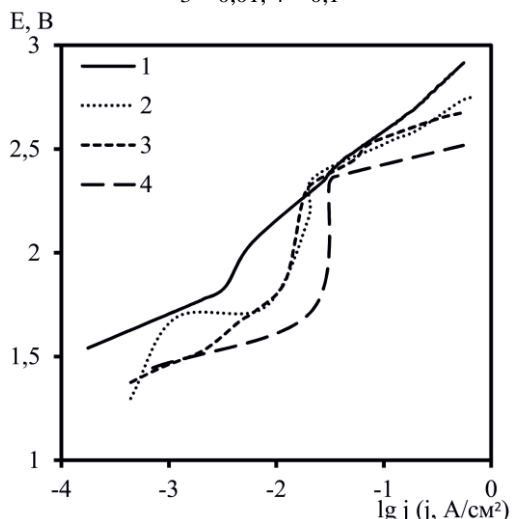
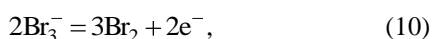


Рис. 4 – Вольтамперні залежності на платиновому електроді отримані в 3 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 0,5 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з концентрацією добавки  $\text{Br}^-$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,01; 4 – 0,1

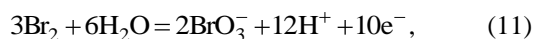
Добавка  $\text{KBr}$  в діапазоні концентрацій 0,001...0,1 моль/дм<sup>3</sup> призводить до переважної адсорбції  $\text{Br}^-$  на поверхні робочого електроду та зниженню поляризації аноду при потенціалах, що відповідають процесу виділення кисню. Прямолинійна ділянка при потенціалах 1,3...1,8 В для залежностей 2...4 на рисунку 4 відповідає процесу електрохімічного окиснення  $\text{Br}^-$  по наступному механізму (в кислому середовищі):



$$E_{\text{Br}^-/\text{Br}_3^-} = 1,051;$$



$$E_{\text{Br}_3^-/\text{Br}_2} = 1,159;$$



$$E_{\text{Br}_2/\text{BrO}_3^-} = 1,491 - 0,0709 \cdot \text{pH}.$$

Прямолинійна ділянка при потенціалах 2,3...2,8 В для залежностей 1...4 на рисунку 4 відповідає процесу електрохімічного утворення ПООК [2–4], робочі густини струму при цьому знаходяться в діапазоні 500...3500 А/м<sup>2</sup>.

Введення до складу електроліту добавок іонів  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  призводить до гальмування анодного процесу – виділення кисню. Збільшення анодного потенціалу відбувається за рахунок адсорбції на поверхні платинового аноду введених аніонів та зменшення числа активних центрів виділення кисню. Слід зауважити, що збільшення концентрації добавок ( $\text{CNS}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) в діапазоні 0,001...0,1 моль/дм<sup>3</sup> призводить до переважної адсорбції введених іонів на поверхні платинового електроду.

В таблиці 1 наведені результати електрохімічного синтезу ПООК на платиновому електроді ( $\tau_{\text{електролізу}} = 30$  хв).

Таблиця 1 – Результати електрохімічного синтезу ПООК на платиновому електроді

Склад електроліту, моль/дм <sup>3</sup>	Густина струму, мА/см <sup>2</sup>	Вихід за струмом $\text{H}_2\text{O}_2$ , %	Вихід за струмом ПООК, %	$\text{C}_{\text{ПООК}}$ , %
Вихідний розчин (ВР): $\text{CH}_3\text{COOH} - 3$ $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,5$	280	0,40	1,42	0,09
ВР + 0,001 $\text{NH}_4\text{CNS}$	280	0,34	1,21	0,08
ВР + 0,001 $\text{KI}$	280	0,32	1,75	0,12
ВР + 0,001 $\text{KCl}$	280	0,31	2,10	0,14
ВР + 0,001 $\text{KBr}$	280	0,26	1,43	0,11

В таблиці 2 наведено області застосування та концентрації робочих розчинів по ПООК для них.

Таблиця 2 – Области використання та концентрації робочих розчинів по ПООК

Области використання ПООК	Концентрація робочих розчинів по ПООК, %
Підприємства молочної промисловості (дезінфекція)	0,015...0,025
Приміщення та обладнання птахопереробного цеху (дезінфекція); тушки птахів, шкарлупа яєць (зниження мікробної забрудненості)	0,02...0,03
Вироби медичного призначення (дезінфекція та стерилізація)	0,1

Приведені результати електрохімічного синтезу (табл. 1) свідчать про вплив добавок на вихід за струмом ПООК на платиновому аноді. Найбільш ефективною являється добавка  $\text{Cl}^-$ , так як її введення до складу електроліту сприяє досягненню максимального виходу за струмом ПООК = 2,1 %.

Добавка  $\text{CNS}^-$  не ефективна, бо її введення до складу електроліту збільшує значення густини струму при яких досягається потенціали електрохімічного синтезу ПООК, при цьому вихід за струмом та концентрація цільового

продукту залишаються не змінними в порівнянні з електролітом без добавок (табл. 1).

Концентрації ПООК, одержані при електрохімічному синтезі (табл. 1), співвідносні з концентраціями ПООК в робочих розчинах для дезінфекції та т.п. (табл. 2).

#### Висновки.

Показана можливість електрохімічного синтезу ПООК з концентраціями 0,08...0,14 %, що є достатніми для практичного використання.

Введення до складу електроліту добавок іонів  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{Г}$ ,  $\text{СГ}$ ,  $\text{Вг}^-$  призводить до гальмування суміщеного анодного процесу – виділення кисню.

Показано, що збільшення концентрації добавок ( $\text{CNS}^-$ ,  $\text{Г}$ ,  $\text{СГ}$ ,  $\text{Вг}^-$ ) в діапазоні 0,001...0,1 моль/дм<sup>3</sup> призводить до переважної адсорбції введених іонів на поверхні платинового електроду.

Добавка  $\text{CNS}^-$  не ефективна, її введення до складу електроліту збільшує значення густин струму при яких досягається потенціали електрохімічного синтезу ПООК, при цьому вихід за струмом та концентрація цільового продукту залишаються не змінними в порівнянні з електролітом без добавок.

Доцільно використовувати добавки іонів  $\text{Г}$ ,  $\text{СГ}$  та  $\text{Вг}^-$  до електроліту для електрохімічного синтезу ПООК, бо вони сприяють досягненню максимального виходу за струмом кінцевого продукту (1,4...2,1 %).

Електрохімічний синтез ПООК доцільно проводити в діапазоні потенціалів 2,4...2,7 В та в діапазоні густин струму 500...3500 А/м<sup>2</sup>. При цьому спостерігається максимальний вихід за струмом цільового продукту (ПООК).

#### Список літератури

1. Zhao X., Zhang T., Zhou Y., Liu D. Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide. Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis. *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*. 2007, vol. 271, pp. 246–252.
2. Bilous T. A., Tulska A. G., Matrunchyk O. L. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph. Kyiv: KNUVD, 2017. 230–234 p.

3. Білоус Т. А., Тульський Г. Г., Корогодська А. М., Подустов М. О. Обґрунтування вибору робочих концентрацій оцтової кислоти для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2017. № 48 (1269). С. 24–28.
4. Білоус Т. А., Тульський Г. Г., Матрунчик О. Л. Обґрунтування складу електроліту для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2017. № 49 (1270). С. 10–14.
5. Хидиروف Ш. Ш., Хибиев Х. С. Реакция электросинтеза Кольбе в условиях модифицирования поверхности платинового анода  $\text{CNS}^-$ -ионами. *Электрохимия*. 2005. Т. 41, № 11. С. 1319–1322.
6. Peña O. I. G., Vong Y. M., Chapman T. W., López R. A. Study of adsorption and oxidation of thiocyanate at the metal/solution interface by EQCM and EIS. *ECS Transactions*. 2007, vol. 3, no 17, pp. 9–17.

#### References (transliterated)

1. Zhao X., Zhang T., Zhou Y., Liu D. Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide. Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis. *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*. 2007, vol. 271, pp. 246–252.
2. Bilous T. A., Tulska A. G., Matrunchyk O. L. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph. Kyiv: KNUVD, 2017. 230–234 p.
3. Bilous T. A., Tulska G. G., Korohodska A. M., Podustov M. O. Obgruntuvannya vyboru robochykh konsentratsii otcovoi kysloty dlia elektrokhimichnoho syntezu peroksyotstovoi kysloty [Justification of the choice of working concentrations of acetic acid for the electrochemical synthesis of peroxyacetic acid]. *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2017, no 48 (1269), pp. 24–28.
4. Bilous T. A., Tulska G. G., Matrunchyk O. L. Obgruntuvannya skladu elektrolitu dlia elektrokhimichnoho syntezu peroksyotstovoi kysloty [Justification of the electrolyte composition for the electrochemical synthesis of peroxyacetic acid]. *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2017, no 49 (1270), pp. 10–14.
5. Khidirov Sh. Sh., Khibiev Kh. S. Reaktsiya elektrosynteza Kolbe v uslovyakh modyfytsyrovannya poverkhnosti platynovoho anoda  $\text{CNS}^-$ -ionami [Kolbe electrolysis reaction under the conditions of modifying the surface of a platinum anode with  $\text{CNS}^-$ -ions]. *Electrochemistry*. 2005, vol. 41, no 11, pp. 1319–1322.
6. Peña O. I. G., Vong Y. M., Chapman T. W., López R. A. Study of adsorption and oxidation of thiocyanate at the metal/solution interface by EQCM and EIS. *ECS Transactions*. 2007, vol. 3, no 17, pp. 9–17.

Надійшла (received) 18.10.18

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

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

**Тульська Альона Геннадіївна (Тульская Алена Геннадьевна, Tulska Aлена Gennadiivna)** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3982-6996>; e-mail: fuel.khpi@gmail.com.

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

**Самойленко Сергій Олексійович (Самойленко Сергей Алексеевич, Samoilenko Sergey Alekseevych)** – кандидат технічних наук, доцент, Харківський державний університет харчування та торгівлі, доцент кафедри хімії, мікробіології та гігієни харчування; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6176-5862>; e-mail: serg2sam@gmail.com.



*А. О. МАЙЗЕЛИС, В. М. АРТЕМЕНКО*

### УМОВИ ФОРМУВАННЯ ЦИНК-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВУ З АМІАКАТНО-ГЛІЦИНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ НИЗЬКОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ

**Вступ.** Покриття сплавами цинк-нікель розглядаються як заміна покриттів кадмієм. Корозійна стійкість покриття сплавами цинк-нікель залежить від фазового складу покриття. Так, при вмісті нікелю 8-14 ваг. % (переважно  $\gamma$ -фаза) відрізняються корозійною стійкістю у 5 разів більшою у порівнянні з цинковими покриттями. В свою чергу склад і структура покриттів визначається умовами їх отримання головним чином, типом електроліту і режимами електролізу. **Мета роботи** – визначити вплив складу амонійно-гліцинатного електроліту низької концентрації на електродні процеси при формуванні покриттів сплавом цинк-нікель. **Матеріали та методи дослідження.** Кінетику електродних процесів на цинкових та нікелевих зразках площею від 1 до 5 см<sup>2</sup> в аміакатно-гліцинатному електроліті досліджували шляхом аналізу поляризаційних залежностей за допомогою потенціостату ПІ-50.1 у триелектродній комірці. У якості електроду порівняння використовували насичений хлоридсрібний електрод, значення потенціалів наведено за цим електродом. Вольтамперограми одержували зі швидкістю розгортання потенціалу 50 мВ/с. Значення рН електролітів контролювали рН-метром СТ-6020А. **Результати.** Методом поляризаційних досліджень визначено вплив кислотності змішаного аміачно-амінокислотного електроліту на кінетичні закономірності електродних процесів при співосажденні нікелю й цинку. Хід поляризаційних залежностей виділення сплаву дозволяє припустити наявність двох сповільнених стадій – електрохімічної та дифузійної. Виділення сплаву при підвищенні рН електроліту відбувається з більшою перенапругою як на нікелевому, так і на цинковому електродах. Цинк починає співосаджуватися з нікелем при потенціалах більш від'ємних за -1,2 В. Встановлено, що змінюючи умови електролізу, можна отримувати цинк-нікелеві сплави з необхідними захисними характеристиками.

**Ключові слова:** покриття, сплав, цинк-нікель, поляризаційні залежності, кінетика, аміакатно-гліцинатний електроліт.

*А. А. МАЙЗЕЛИС, В. М. АРТЕМЕНКО*

### УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЦИНК-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ИЗ АММИКАТНО-ГЛИЦИНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

**Введение.** Покрытия сплавами цинк-никель рассматриваются как замена покрытий кадмием. Коррозионная стойкость покрытия сплавами цинк-никель зависит от фазового состава покрытия. Так, при содержании никеля 8–14 вес. % (преимущественно  $\gamma$ -фаза) отличаются коррозионной стойкостью в 5 раз большей по сравнению с цинковыми покрытиями. В свою очередь состав и структура покрытий определяется условиями их получения, главным образом типом электролита и режимами электролиза. **Цель работы** - определить влияние состава аммонийно-глицинатного электролита низкой концентрации на электродные процессы при формировании покрытий сплавом цинк-никель. **Материалы и методы исследования.** Кинетика электродных процессов на цинковых и никелевых образцах площадью от 1 до 5 см<sup>2</sup> в аммиакатно-глицинатных электролитах исследовали путем анализа поляризационных зависимостей с помощью потенциостата ПИ-50.1 в трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, значения потенциалов приведены по отношению к этому электроду. Вольтамперограммы получали со скоростью развертывания потенциала 50 мВ/с. Значение рН электролитов контролировали рН-метром СТ-6020А. **Результаты.** Методом поляризационных исследований определено влияние кислотности смешанного аммиачно-аминокислотного электролита на кинетические закономерности электродных процессов при соосаждении никеля и цинка. Ход поляризационных зависимостей выделения сплава позволяет предположить наличие двух замедленных стадий – электрохимической и диффузионной. Выделение сплава при повышении рН электролита происходит с большей перенапряжением как на никелевом, так и на цинковом электродах. Цинк начинает соосаждаться с никелем при потенциалах более отрицательных чем -1,2 В. Установлено, что изменяя условия электролиза, можно получать цинк-никелевые сплавы с необходимыми защитными характеристиками.

**Ключевые слова:** покрытия, сплав, цинк-никель, поляризационные зависимости, кинетика, аммиакатно-глицинатный электролит.

*A. A. MAIZELIS, V. M. ARTEMENKO*

### CONDITIONS OF ZINC-NICKEL ALLOY FORMATION FROM AMMONIA-GLYCINATE LOW-CONCENTRATED ELECTROLYTE

**Introduction.** Zinc-nickel alloys coatings are considered to replace cadmium coatings. The corrosion resistance of the zinc-nickel alloy depends on the phase composition of the coating. Thus, the alloy coatings with nickel content of 8–14 wt. % (mainly the  $\gamma$ -phase) are characterized by corrosion resistance 5 times greater than zinc coatings. In turn, the composition and structure of the coatings is determined by the conditions of their production, primarily by the type of electrolyte and electrolysis modes. **The aim** of the work is to determine the effect of the low concentration ammonium glycinate electrolyte composition on electrode processes during the formation of coatings with a zinc-nickel alloy. **Materials and research methods.** The kinetics of electrode processes on zinc and nickel samples with surface area from 1 to 5 cm<sup>2</sup> in ammonia-glycine electrolyte was studied by analyzing polarization dependencies using a PI-50.1 potentiostat with three electrode cell. A saturated silver chloride electrode was used as a reference electrode, and the potentials are given according to this electrode. Voltammograms were obtained at a potential scan rate of 50 mV/s. The pH value of the electrolytes was monitored using CT-6020A pH meter. **Results.** The effect of pH value of a mixed ammonium-amino acid electrolyte on the kinetic regularities of electrode processes during the nickel and zinc codeposition was determined by the polarization method. The shape of the polarization dependences of alloy deposition allows suggesting the presence of two limiting stages – electrochemical and diffusion. When pH of the electrolyte increases the alloy deposition occurs with greater overvoltage on both nickel and zinc electrodes. The zinc codeposition with nickel begins at potentials more negative than -1.2 V. Thus, it is possible to obtain zinc-nickel alloys with the necessary protective characteristics by changing the conditions of electrolysis.

**Keywords:** coatings, alloy, zinc-nickel, polarization dependencies, kinetics, ammonia-glycinate electrolyte.

**Вступ.** Дослідження в області отримання сучасних матеріалів виявили, що електролітичні сплави мають більш високі (у порівнянні з однокомпонентними покриттями) характеристики корозійної стійкості, каталітичної активності, зносостійкості, твердості та інших функціональних властивостей, які до того ж

можуть варіюватися в широких межах і залежать як від складу сплаву, так і від умов його отримання.

До числа електролітичних сплавів з високими захисними властивостями відносяться покриття на основі Zn з металами підгрупи Fe: Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe. Найбільшим перспективними серед них є покрит-

© А. О. Майзеліс, В. М. Артеменко, 2018

тя сплавами Zn-Ni, в яких у найкращий спосіб поєднується анодний характер захисту сталеві основи, що властиво цинку, і високий хімічний опір корозійним процесам, характерний для нікелевих покриттів [1, 2]. Покриття сплавами Zn-Ni при вмісті Ni 8–14 ваг. % відрізняються корозійною стійкістю у 5 разів більшою у порівнянні з цинковими покриттями [3–7].

Покриття сплавами цинк-нікель використовуються також замість кадмієвих в авіакосмічній техніці [8, 9]. Нанесення підшару нікель-цинкового сплаву перед нікель-хромовими покриттями забезпечує надійний захист від корозії відповідальних деталей, виготовлених зі сталей високої міцності без погіршення їх механічних характеристик.

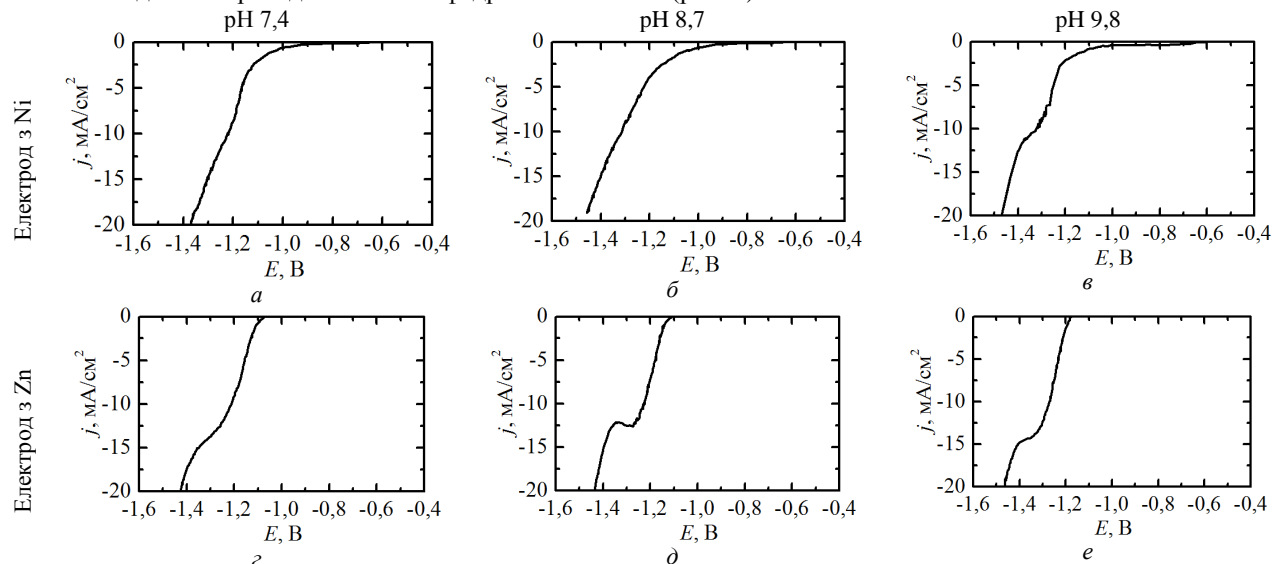
В свою чергу склад і структура покриттів визначається умовами їх отримання, в першу чергу типом електроліту і режимами електролізу. На даний час розроблено велику кількість електролітів для осадження цинк-нікелевих сплавів, у тому числі як на основі простих гідратованих, так і комплексних іонів металів. Комплексні електроліти мають низку суттєвих переваг в порівнянні з простими.

На підставі проведених на кафедрі технічної

електрохімії НТУ «ХПІ» досліджень [10–12] показана перспективність осадження покриттів сплавом цинк-нікель з комплексних аміачно-гліцинатних електролітів низької концентрації.

Мета роботи – визначити вплив складу амонійно-гліцинатного електроліту низької концентрації на електродні процеси при формуванні покриттів сплавом цинк-нікель.

**Методика досліджень.** Кінетику електродних процесів в аміачно-гліцинатному електроліті досліджували шляхом аналізу поляризаційних залежностей. Вольтамперограми отримували в триелектродній комірці за допомогою потенціостату ПІ-50.1. Робочі електроди – мідні, цинкові, нікелеві та платинові зразки площею поверхні від 1 до 5 см<sup>2</sup>. Електрод порівняння – використовували насичений хлоридсрібний електрод, значення потенціалів наведено за цим електродом. Вольтамперограми одержували зі швидкістю розгортання потенціалу 50 мВ/с. Всі розчини готували з реактивів марки «х.ч.» і «ч.д.а.» з використанням дистильованої води. Значення рН електролітів контролювали рН-метром СТ-6020А (рис. 1).



Значення рН : а, з – 7,4; б, д – 8,7; в, е – 9,8.

Рис. 1 – Вплив рН на катодні поляризаційні залежності виділення цинк-нікелевого сплаву на електроді з нікелю (а, б, в) та цинку (з, д, е) в електроліті, що містить  $[Ni^{2+}] : [Zn^{2+}] = 2 : 1$

**Результати досліджень.** Для отримання сплаву цинк-нікель використовували аміачно-гліцинатний електроліт зі співвідношенням вмісту лігандів 1:1 (по 0,18 моль/дм<sup>3</sup> аміаку і гліцину) та іонів цинку і нікелю загальною концентрацією 0,06 моль/дм<sup>3</sup> з варіюванням рН (рис. 1) та співвідношення іонів металів (рис. 2).

Вибір електроліту низької концентрації зумовлений низькою обставин, пов'язаних з якістю покриття, економічними та екологічними аспектами.

Відомо, що кінетика електродних процесів значною мірою залежить від рН розчину, особливо це стосується комплексних електролітів, де від значення рН може суттєво змінюватися склад і міцність комплексних сполук, їх заряд, число груп ліганду і природа лімітуючої стадії. Тому в першу чергу необхідно визна-

чити, при яких значеннях рН проводити осадження покриття сплавом.

Для з'ясування впливу рН на кінетику катодних процесів були отримані поляризаційні залежності на нікелевому і цинковому електродах при значеннях рН 7,4; 8,7 та 9,8. На рис. 1 представлені катодні поляризаційні залежності, отримані на нікелевому і на цинковому електродах.

З рис. 1 а, б, в видно, що підвищення рН сприяє зростанню катодної поляризації в діапазоні густин струму від 0,5 до 2,0 А/дм<sup>2</sup>, тобто в області робочих густин струму. Стационарний потенціал нікелевого електроду знаходиться в межах від -0,52 В до -0,55 В. Початкові ділянки поляризаційних залежностей мають багато спільного з кривою виділення нікелю і за формою відповідають кінетиці виділення металів з

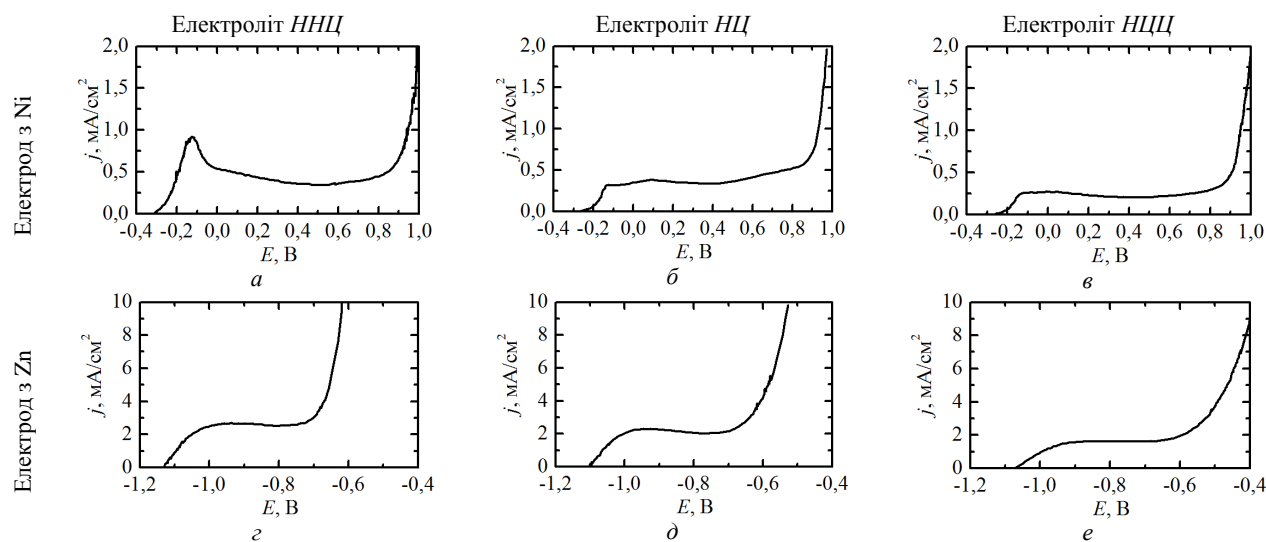
електрохімічною перенапругою.

Аналогічні залежності отримані при таких же значеннях рН на цинковому електроді (рис. 1 *в, з, д*). Слід відзначити, що стаціонарні потенціал цинкового електроду у розчинах з різними значеннями рН змінюється у більш широких межах: від  $-1,05$  В до  $-1,18$  В, а поляризаційні криві починаються з потенціалів, більш негативних приблизно на  $500$  мВ, ніж на нікелевому електроді.

Тобто, при виділенні сплаву на цинковому електроді початкова частина поляризаційної залежності не фіксується. На всіх поляризаційних кривих спостерігається площинка граничного струму, що дає підставу вважати, що при виділенні сплаву мають місце сповільнені стадії електрохімічної та дифузійної природи.

З представлених на рис. 1 залежностей видно, що при підвищенні рН електроліту виділення сплаву як на нікелевому, так і на цинковому електродах відбувається з більшою перенапругою.

Що стосується такої важливої кінетичної характеристики як поляризованість, то в області густин струму, нижчих за граничну, вона найкраща при рН  $7,4$  на електроді з цинку та рН  $8,7$  – на електроді з нікелю, особливо при густинах струму, близьких до граничної.



Електроліт: *а, з* – *ННЦ*; *б, д* – *НЦ*; *в, е* – *НЦЦ*.

Рис. 2 – Анодне розчинення нікелю (*а, б, в*) та цинку (*з, д, е*) в амонійно-гліцинатних електролітах, рН  $8,7$ .

Корозійна стійкість цинк-нікелевих покриттів значною мірою визначається їх фазовим складом. Для виявлення фазового складу цинк-нікелеві покриття осаджували в діапазоні потенціалів від  $-1,1$  В до  $-1,3$  В, який відповідає катодним густинам струму, нижчим за граничну густина струму. Осадження тонких шарів сплаву здійснювали в умовах затримки катодного процесу при заданому потенціалі протягом  $50$  с, після чого проводили розчинення отриманої плівки сплаву в цьому ж електроліті в умовах анодної поляризації.

З представлених на рис. 3 анодних поляризаційних залежностей видно, що у покриттях, отриманих при більш від'ємних потенціалах за  $-1,2$  В, (рис. 3, *в*), зростає вміст фази, збагаченої за цинком, досягаючи максимального значення в покритті, осадженому при потенціалі  $-1,3$  В (рис. 3, *з*).

Аналіз катодних поляризаційних залежностей, отриманих з амонійно-гліцинатного електроліту на нікелевому і цинковому електродах при різних значеннях рН, показав, що сумісне відновлення цинку і нікелю з утворенням компактних осадів відбувається в достатньо широкому діапазоні потенціалів в області густин струму від  $0,25$  А/дм<sup>2</sup> до  $1,25$  А/дм<sup>2</sup>.

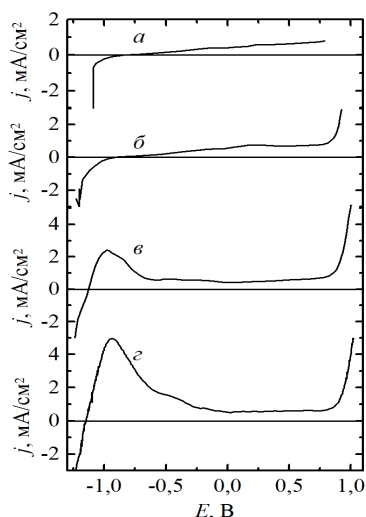
Формування цинк-нікелевого сплаву, ймовірно, відбувається зі змішаною кінетикою і супроводжується значною перенапругою і поляризованістю, що необхідно для отримання дрібнокристалічних рівномірних за товщиною покриттів.

На рис. 2 представлені анодні поляризаційні залежності розчинення цинку і нікелю, отримані в амікатно-гліцинатному електроліті при незмінній концентрації лігандів з варіюванням концентрацій комплексоутворювачів, моль/дм<sup>3</sup>:  $0,006$  і  $0,054$  (розчин *ННЦ*),  $0,01$  і  $0,05$  (розчин *НЦ*),  $0,02$  і  $0,04$  (розчин *НЦЦ*) іонів цинку і нікелю, відповідно. Слід відзначити, що розчинення цинку (рис. 2 *з, д, е*) відбувається у більш широкому діапазоні потенціалів, ніж розчинення нікелю, та відбувається при більших густинах струму.

Таким чином, змінюючи умови електролізу, можна отримувати цинк-нікелеві сплави з необхідними захисними характеристиками, а саме збагачення сплаву за цинком забезпечує анодний характер захисту сталеві основи від корозії, тоді як зростання фаз, збагачених за нікелем, сприяє збільшенню хімічного опору покриття.

**Висновки.** Перенапруга виділення сплаву цинк-нікель збільшується при підвищенні рН електроліту. Поляризованість при робочих густинах струму найвища при рН  $7,4$  на цинку та рН  $8,7$  – на нікелі. Цинк починає співосаджуватися з нікелем при потенціалах більш від'ємних за  $-1,2$  В.

Амікатно-гліцинатний нізкоконцентрований електроліт дозволяє отримувати покриття сплавами цинк-нікель із заданими захисними характеристиками шляхом зміни умов електролізу.



Катодні потенціали осадження цинк-нікелевого сплаву:  
а – (-1,1 В); б – (-1,2 В); в – (-1,25 В); г – (-1,3 В).

Рис. 3 – Анодні вольтамперограми розчинення плівок цинк-нікелевого сплаву

#### Список літератури

1. Tafreshi M., Allahkaram S. R., Farhangi H. Comparative study on structure, corrosion properties and tribological behavior of pure Zn and different Zn-Ni alloy coatings. *Materials Chemistry and Physics*. 2016. Vol. 183. P. 263–272.
2. Sheu H. H., Lee H. B., Jian S. Y., Hsu C. Y., Lee C. Y. Investigation on the corrosion resistance of trivalent chromium conversion passivate on electroplated Zn-Ni alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2016. 305. P. 241–248.
3. Boonyongmaneerat Y., Saenapitak S., Saengkiattiyut K. Reverse pulse electrodeposition of Zn-Ni alloys from a chloride bath. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 487. P. 479–482.
4. De Oliveira E. M., Carlos I. A. Study of the effect of mannitol on ZnNi alloy electrodeposition from acid baths and on the morphology, composition, and structure of the deposit. *Journal of applied electrochemistry*. 2009. Vol. 39. P. 1849.
5. Fashu S., Gu C. D., Wang X. L., Tu J. P. Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent. *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 242. P. 34–41.
6. Pushpavanam M., Natarajan S. R., Balakrishnan K., Sharma L. R. Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-nickel alloys. *Journal of applied electrochemistry*. 1991. Vol. 21. P. 642–645.
7. Cavallotti P. L., Nobili L., Vicenzo A. Phase structure of electrodeposited alloys. *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50(23). P. 4557–4565.
8. Shanmugasigamani S., Thangavelu P. R., Srinivasan K. N., Selvam M. Zn-Ni Alloy Deposit for Cadmium Replacement Applications. *International journal of engineering sciences & research technology*. 2013. Vol. 2. P. 3041–3046.
9. El Hajjami A., Gigandet M. P., De Petris-Wery M., Catonne J. C., Duprat J. J., Thiery L., Raulin F., Pommier N., Starck B., Remy P. Characterization of thin Zn-Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel. *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 254. P. 480–489.
10. Трубінікова Л. В., Артеменко В. М., Кулик А. В., Майзеліс А. О. Анодне розчинення тонких плівок сплаву Zn-Ni в аміачно-гліцинатному розчині. *Вісник Нац. техн. ун-ту «Харк. політехн. ін-т»*. 2012. № 59. С. 134–138.

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

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

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

11. Трубінікова Л. В., Артеменко В. М., Кулик А. В., Майзеліс А. О. Корозійна стійкість покриттів сплавом цинк-нікель, осаджених з амонійно-гліцинатного електроліту. *Вісник Нац. техн. ун-ту «Харк. політехн. ін-т»*. 2011. № 32. С. 14–18.
12. Трубінікова Л. В., Ільяшенко Ю. В., Артеменко В. М., А. А. Майзеліс. Електродні процеси на нікелі і цинке в аміачно-амінокислотних розчинах. *Вісник Нац. техн. ун-ту «Харк. політехн. ін-т»*. 2009. № 24. С. 148–151.

#### References (transliterated)

1. Tafreshi M., Allahkaram S. R., Farhangi H. Comparative study on structure, corrosion properties and tribological behavior of pure Zn and different Zn-Ni alloy coatings. *Materials Chemistry and Physics*. 2016. Vol. 183. P. 263–272.
2. Sheu H. H., Lee H. B., Jian S. Y., Hsu C. Y., Lee C. Y. Investigation on the corrosion resistance of trivalent chromium conversion passivate on electroplated Zn-Ni alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2016. 305. P. 241–248.
3. Boonyongmaneerat Y., Saenapitak S., Saengkiattiyut K. Reverse pulse electrodeposition of Zn-Ni alloys from a chloride bath. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 487. P. 479–482.
4. De Oliveira E. M., Carlos I. A. Study of the effect of mannitol on ZnNi alloy electrodeposition from acid baths and on the morphology, composition, and structure of the deposit. *Journal of applied electrochemistry*. 2009. Vol. 39. P. 1849.
5. Fashu S., Gu C. D., Wang X. L., Tu J. P. Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent. *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 242. P. 34–41.
6. Pushpavanam M., Natarajan S. R., Balakrishnan K., Sharma L. R. Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-nickel alloys. *Journal of applied electrochemistry*. 1991. Vol. 21. P. 642–645.
7. Cavallotti P. L., Nobili L., Vicenzo A. Phase structure of electrodeposited alloys. *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50(23). P. 4557–4565.
8. Shanmugasigamani S., Thangavelu P. R., Srinivasan K. N., Selvam M. Zn-Ni Alloy Deposit for Cadmium Replacement Applications. *International journal of engineering sciences & research technology*. 2013. Vol. 2. P. 3041–3046.
9. El Hajjami A., Gigandet M. P., De Petris-Wery M., Catonne J. C., Duprat J. J., Thiery L., Raulin F., Pommier N., Starck B., Remy P. Characterization of thin Zn-Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel. *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 254. P. 480–489.
10. Trubnikova L. V., Artemenko V. M., Kulik A. V., Maizelis A. A. Anodne rozchynennja tonkyh plivok splavu Zn-Ni v amiachno-glicynatnomu rozchyni [Anodic dissolution of thin films of Zn-Ni alloy in ammonia-glycinate solution]. *Visnyk NTU «KhPI» [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]*, Kharkov, NTU «KhPI» Publ., 2012, no. 59, pp. 134–138.
11. Trubnikova L. V., Artemenko V. M., Kulik A. V., Maizelis A. A. Korozijna stijkist' pokryttiv splavom cynk-nikel', osadzheny z amonijno-glicynatnogo elektrolitu [Corrosion resistance of zinc-nickel alloy coatings deposited from ammonium-glycinate electrolyte] / *Visnyk NTU «KhPI» [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]*, Kharkov, NTU «KhPI» Publ., 2011, no. 32, pp. 14–18.
12. Trubnikova L. V., Il'jashenko Ju. V., Artemenko V. M., Maizelis A. A. Jelektrodnye processy na nikelі i cinke v amiachno-aminokislotnyh rastvorah [Electrode processes on nickel and zinc in ammonia- amino acid solutions] / *Visnyk NTU «KhPI» [Bulletin of the Kharkov Polytechnic Institute]*, Kharkov, NTU «KhPI» Publ., 2009, no. 24, pp. 148–151.

Надійшла (received) 21.10.2018

*К. С. РУТКОВСЬКА, Г. Г. ТУЛЬСКИЙ, І. В. СІНКЕВИЧ, В. М. АРТЕМЕНКО*

### **ЗАСТОСУВАННЯ ГАЗОДИFUЗИЙНОГО КАТОДУ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ СИНТЕЗІ ГІПОХЛОРИТУ НАТРІЮ**

Для гальмування катодного відновлення гіпохлорит іонів при електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію запропоновано змінити природу катодного процесу. За рахунок підводу до границі катод–електроліт кисню створюється можливість змінити природу катодного процесу з виділення водню на відновлення кисню. Зміна природи катодного процесу дозволить значно знизити різницю електродних потенціалів. Шляхом керування швидкістю подачі кисню гальмується підвід  $\text{ClO}^-$  до поверхні катоду. Процес електрохімічного відновлення кисню досліджено із застосуванням газодифузійного катоду при електролізі водних розчинів хлориду натрію. В якості поруватого катоду використовували графіт марки ПГ-50. Графітовий електрод активували обробкою в окислювачах для створення на його поверхні шару активних сполук вуглецю, та наносили оксиди нікелю методом термічного розкладу нітрату нікелю. Газодифузійний режим створювали шляхом подачі повітря до тильної поверхні поруватого катоду. Досліджено вплив матеріалу електроду на катодні поляризаційні залежності у водному розчині  $\text{NaCl}$  на поруватому графіті та на графіті, активованому нікелем, без подачі повітря, з помірною подачею повітря та подачі повітря з надлишком. Графіт, активований оксидами нікелю, показав більшу каталітичну активність у реакції відновлення кисню. Рівноважні потенціали графітового електроду без покриття та з активуючим покриттям досліджувались у водному розчині  $3 \text{ моль-дм}^{-3} \text{ NaCl}$ . Одержані поляризаційні залежності на обох досліджуваних матеріалах доводять, що подача повітря в газодифузійний електрод змінює хід вольтамперної залежності. Значний зсув рівноважного потенціалу у негативний бік вказує на вплив адсорбційних процесів при формуванні подвійного електричного шару на границі електрод–електроліт. Заміна природи катодного процесу з виділення водню на відновлення кисню дозволяє збільшити вихід за струмом до 52 % і концентрацію  $\text{NaClO}$  до  $27 \text{ г-дм}^{-3}$ . Проаналізовано характер протікання катодного процесу відновлення кисню при зміні режиму подачі повітря. Проведений балансовий електрохімічний синтез гіпохлориту натрію протягом 10 годин довів ефективність запропонованого технічного рішення.

**Ключові слова:** газодифузійний електрод, електросинтез, деполіаризація, гіпохлорит натрію, відновлення кисню, вольтамперна залежність.

*Е. С. РУТКОВСКАЯ, Г. Г. ТУЛЬСКИЙ, И. В. СИНКЕВИЧ, В. М. АРТЕМЕНКО*

### **ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОДИFUЗИОННОГО КАТОДА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ**

Для торможения катодного восстановления гипохлорит ионов при электрохимическом синтезе гипохлорита натрия предложено изменить природу катодного процесса. За счет подвода к границе катод–электролит кислорода создается возможность изменения природы катодного процесса выделения водорода на восстановление кислорода. Изменение природы катодного процесса позволит значительно снизить разницу электродных потенциалов. Путем управления скоростью подачи кислорода тормозится подвод  $\text{ClO}^-$  к поверхности катода. Процесс электрохимического восстановления кислорода на катодные поляризационные зависимости в водном растворе  $\text{NaCl}$  на пористом графите и графите, активированном никелем, без подачи воздуха, с умеренной подачей воздуха и подачей воздуха с избытком. Графит, активированный оксидами никеля, показал большую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода. Равновесные потенциалы графитового электрода без покрытия и с активирующим покрытием исследовались в водном растворе  $3 \text{ моль-дм}^{-3} \text{ NaCl}$ . Полученные поляризационные зависимости на исследуемых материалах доказывают, что подача воздуха в газодиффузионный электрод меняет ход вольтамперной зависимости. Значительный сдвиг равновесного потенциала в отрицательную сторону указывает на влияние адсорбционных процессов при формировании двойного электрического слоя на границе электрод–электролит. Замена природы катодного процесса по выделению водорода на восстановление кислорода позволяет увеличить выход по току до 52 % и концентрацию  $\text{NaCl}$  до  $27 \text{ г-дм}^{-3}$ . Проанализирован характер протекания катодного процесса восстановления кислорода при изменении режима подачи воздуха. Проведенный балансовый электрохимический синтез гипохлорита натрия в течение 10 часов доказал эффективность предложенного технического решения.

**Ключевые слова:** газодиффузионный электрод, электросинтез, деполіаризація, гипохлорит натрия, восстановление кислорода, вольтамперная зависимость.

*K. S. RUTKOVSKA, G. G. TUL'SKIY, I. V. SENKEVICH, V. M. ARTEMENKO*

### **APPLICATION OF A GAS DIFFUSION CATHODE IN ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF SODIUM HYPOCHLORITE**

During the electrochemical synthesis of sodium hypochlorite, it was proposed to change the nature of the cathode process to eliminate the cathode reduction of hypochlorite ions. Changes in the nature of the cathode process from hydrogen evolution to oxygen reduction are created by supplying oxygen to the cathode-electrolyte interface. Changing the nature of the cathode process will significantly reduce the difference in electrode potentials. By controlling the rate of oxygen supply, the supply of  $\text{ClO}^-$  to the cathode surface is inhibited. The process of electrochemical oxygen reduction was investigated using a gas diffusion cathode in the electrolysis of aqueous solutions of sodium chloride. Graphite mark PG-50 was used as a porous cathode. The graphite electrode was activated by treatment in oxidizing agents to create a layer of active carbon compounds on its surface. Nickel oxides were deposited by thermal decomposition of nickel nitrate. Gas diffusion mode was created by supplying air to the back surface of the porous cathode. The effect of the electrode material on the cathode polarization dependences in an aqueous solution of  $\text{NaCl}$  on porous graphite and graphite activated by nickel without air supply, with moderate air supply and air supply with excess, is investigated. Graphite, activated by nickel oxides, showed great catalytic activity in the oxygen reduction reaction. The equilibrium potentials of a graphite electrode without coating and with an activating coating were investigated in an aqueous solution  $3 \text{ mol-dm}^{-3} \text{ NaCl}$ . The obtained polarization dependences on the materials under study prove that the air supply to the gas diffusion electrode changes the course of the current-voltage dependence. A significant shift of the equilibrium potential in the negative direction indicates the influence of adsorption processes in the formation of a double electric layer at the electrode-electrolyte interface. Replacing the nature of the cathode process of hydrogen evolution by oxygen reduction allows increasing the current efficiency up to 52 % and  $\text{NaCl}$  concentration up to  $27 \text{ g-dm}^{-3}$ . The nature of the flow of the cathode oxygen reduction process when changing the mode of air supply is analyzed. The balance electrochemical synthesis of sodium hypochlorite for 10 hours proved the effectiveness of the proposed technical solution.

**Keywords:** a gas diffusion electrode, electrosynthesis, depolarization, hydrochlorite sodium, oxygen recovery, current-voltage dependence.

**Вступ.** Водні розчини гіпохлориту натрію широко використовуються для дезінфекції [1–5], знезара-

© К. С. Рутковська, Г. Г. Тульський, І. В. Сінкевич, В. М. Артеменко, 2018

ження та дезодорування в комунальній сфері, медицині [5], сільському господарстві [6], на виробництві.

Причиною низької концентрації  $\text{NaClO}$  [6], що виробляється електрохімічним методом, є відновні процеси при бездіафрагмовому електролізі водних розчинів хлориту натрію [3, 4]. Існуючі на теперішній час методи гальмування катодного відновлення  $\text{ClO}^-$  шляхом додавання сполук кальцію, магнію та хрому не завжди є допустимі.

Вирішити проблему катодного відновлення  $\text{ClO}^-$  [7–10], без забруднення кінцевих розчинів гіпохлориту натрію, можливо при зміні природи катодного процесу з виділення водню на відновлення підведеного до границі катод–електроліт кисню. Зміна природи катодного процесу дозволить значно знизити різницю електродних потенціалів, та керуючі швидкістю подачі кисню вдасться перешкоджати підводу  $\text{ClO}^-$  до поверхні катоду.

**Методика експерименту.** Для перебігу на катоді відновлення кисню використовували газодифузійний катод зі спеціальним струмопідводом (рис. 1). Такий електрод володіє добре розвинутою реакційною поверхнею, що дозволить підвищити продуктивність процесу електролізу, і високою каталітичною активністю протікання цільового процесу [11].

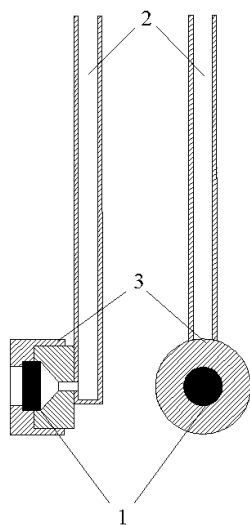


Рис. 1 – Схема газодифузійного графітового катоду:  
1 – графітовий циліндричний катод; 2 – струмо- і газопідвод; 3 – накидна гайка

В якості поруватої основи використовували графіт марки ПГ-50. Газодифузійний катод складався з титанового струмо і газопідводу (рис. 1) та графітового електроду, закріпленого в струмо- і газопідводі. Графітовий електрод циліндричної форми (рис. 1) мав діаметр 15 мм і товщину 5 мм. З тильної сторони графітового електроду була організована подача кисню від повітряного компресора з можливістю керування об'ємом повітря, що подається [11].

Вольтамперні залежності отримували за допомогою імпульсного потенціостата ПІ-50-1. Швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с. Поляризаційні дослідження проводили в електрохімічній комірці при

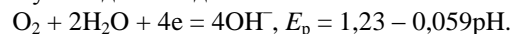
кімнатній температурі. Катод – газодифузійний, анод – титан з оксидним титаново рутенійовим покриттям (ОРТА). Графітовий електрод активували обробкою в окислювачах для створення на його поверхні шару активних сполук вуглецю, та наносили методом термічного розкладу нітрату нікелю оксиди нікелю [12].

Електрод порівняння – хлоридсрібний. Всі значення потенціалів перераховані щодо водневого електроду.

Електрохімічний синтез гіпохлориту натрію проводили у без діафрагмовому електролізі при температурі 290 К у 3 моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{NaCl}$  із застосуванням активованого катоду при відсутності газодифузійного режиму, та з використанням подачі повітря через газодифузійний катод. Анод – ОРТА.

Визначення змісту  $\text{NaClO}$  проводили йодометричним методом, заснованим на окисленні йодиду калію. Йод, який виділявся, титрували розчином тіосульфату натрію.

**Результати дослідження.** При подачі повітря до поверхні поруватого катоду створюються умови для перебігу катодного відновлення кисню:



Було досліджено вплив матеріалу електроду на катодні поляризаційні залежності у водному розчині  $\text{NaCl}$  на поруватому графіті та на графіті, активованому нікелем, без подачі повітря (рис. 2, кр. 1, 1'), з помірною подачею повітря (рис. 2, кр. 2, 2') та подачі повітря з надлишком (рис. 2, кр. 3, 3'). На обох досліджуваних матеріалах подача повітря в газодифузійний електрод змінює хід вольтамперної залежності.

Вольтамперна залежність для всіх досліджуваних катодних матеріалів має дві ділянки. Перша ділянка розташовується в діапазоні потенціалів від рівноважного до  $-0,3 \dots -0,4$  В. Друга ділянка розташована при більш негативних потенціалах.

Рівноважні потенціали для досліджуваних графітового електроду без покриття та з активуючим покриттям у водному розчині 3 моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{NaCl}$  при 290 К склали: 0,07 В та 0,314 В відповідно.

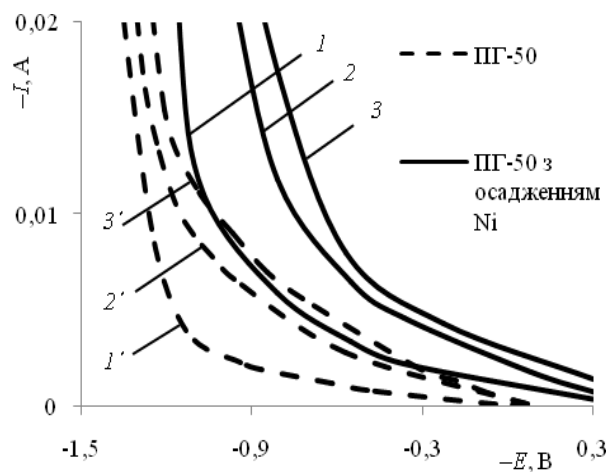


Рис. 2 – Катодні поляризаційні залежності у водному розчині  $\text{NaCl}$  – 3 моль·дм<sup>-3</sup>

Стандартний потенціал кисневої реакції, для наведених умов складає біля 1,01 В. Значний зсув

рівноважного потенціалу у негативний бік вказує на вплив адсорбційних процесів при формуванні подвійного електричного шару на границі електрод-електроліт.

Стандартний потенціал водневої реакції, для наведених умов складає біля  $-0,42$  В. Тому, для ділянки першого діапазону потенціалів можлива реалізація тільки кисневої реакції.

При катодній поляризації зростає густина струму відновлення кисню. З'являється перехідна ділянка сумісного відновлення кисню і виділення водню. графіт, активований оксидами нікелю показав більшу каталітичну активність у реакції відновлення кисню.

Однак, оксиди нікелю оказали каталітичну дію не тільки на реакцію відновлення кисню, а і на виділення водню.

Найбільш чітко перехід від першої ділянки до другої спостерігається для вольт амперних залежностей на ПГ-50 без подачі повітря. У цьому випадку відновлюється кисень, розчинений у водному розчині. Різка зміна ходу вольт амперних залежностей пов'язана з витісненням адсорбованого кисню з поверхні графітового катоду молекулами води, при потенціалах, що є більш негативними за  $1,1$  В.

При подачі повітря через газодифузійний катод збільшується кількість кисню, адсорбованого на поверхні катоду. Робота катоду у газодифузійному режимі ускладнює потрапляння молекул води на поверхню катоду. Струм відновлення кисню, в газодифузійному режимі, підвищується в  $2...2,5$  рази (рис. 2).

Активізація поверхні ПГ-50 оксидами нікелю сприяє підвищенню швидкості електрохімічних процесів на катоді. На першій ділянці струм відновлення кисню, без подачі повітря зріс у 3 рази. Що добре узгоджується з даними по спорідненості кисню до оксидів нікелю. Струм відновлення кисню на активованому катоді, в газодифузійному режимі, підвищується в 2 рази, у порівнянні з неактивованим (рис. 2).

Для кількісного підтвердження можливості заміни природи катодного процесу з виділення водню на відновлення кисню було проведено балансовий електрохімічний синтез гіпохлориту натрію із застосуванням активованого катоду (рис. 3, кр. 1) при відсутності газодифузійного режиму, та з використанням подачі повітря через газодифузійний катод (рис. 3, кр. 2).

У першому випадку, вихід за струмом гіпохлориту натрію поступово знижується до досягнення граничної концентрація  $\approx 14$  г·дм<sup>-3</sup> NaClO.

При подачі повітря у газодифузійний електрод концентрація гіпохлориту натрію перевищує аналогічні показники першого випадку. гранична концентрація NaClO склала  $\approx 27$  г·дм<sup>-3</sup>, при обраному газодифузійному режимі.

Одержані результати вказують на гальмування підводу іонів ClO<sup>-</sup> до поверхні катоду, що сприяє зниженню втрат ClO<sup>-</sup> за рахунок їх катодного відновлення.

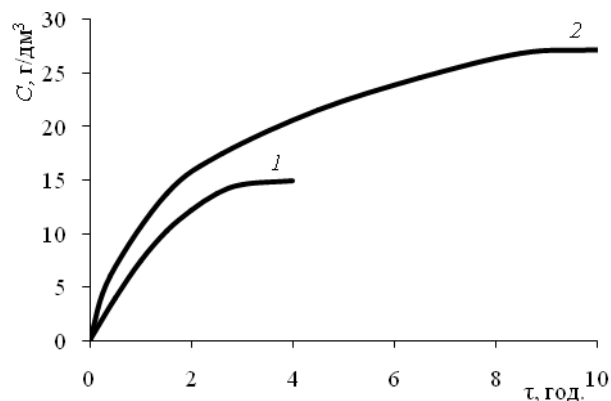


Рис. 3 – Залежності концентрації гіпохлориту натрію від часу електролізу при  $j = 0,2$  А/см<sup>2</sup>;  $T = 290$  К;  $3$  моль·дм<sup>-3</sup> NaCl

**Висновки.** Показано, що використання газодифузійного катоду дозволяє загальмувати процес катодного відновлення гіпохлорит іонів. Вихід за струмом через 3 години електролізу, за рахунок використання газодифузійного катоду, зріс з 29 % до 52 %, що позитивно вплинуло на питомі витрати електроенергії.

Струм відновлення кисню, в газодифузійному режимі, підвищується в 2 рази при застосуванні поруватого графітового катоду марки ПГ-50, активованого нікелем.

Змінюючи режими подачі повітря в газодифузійному катоді можна керувати протіканням сумісних катодних процесів. за рахунок активації поверхні графітового газодифузійного катоду гранична концентрація NaClO збільшилась з 14 до 27 г·дм<sup>-3</sup>.

Таким чином, проведений балансовий електрохімічний синтез гіпохлориту натрію протягом 10 годин довів ефективність запропонованого технічного рішення.

#### Список літератури

1. Гиренко Д. В., Николенко Н. В., Величенко А. Б. Электролиз разбавленных растворов NaCl в присутствии гидрокарбоната натрия в электролизере с диафрагмой // Вопр. химии и хим. технологии. 2015. № 3. С. 4–9.
2. Гиренко Д. В., Вашкевич Е. Ю., Николенко Н. В. Определение микроколичеств хлоратов в растворах гипохлорита натрия медицинского назначения // Вопр. химии и хим. технологии. – 2016. № 2. С. 24–29.
3. Гиренко Д. В., Пилецкая А. А., Величенко А. Б. Электролиз низкоконтентрированных растворов хлорида натрия в электролизере с неразделенным электродным пространством. Влияние концентрации NaCl // Вопр. химии и хим. технологии. 2013. № 3. С. 199–204.
4. Гиренко Д. В., Величенко А. Б. Синтез низкоконтентрированных растворов гипохлорита натрия в электролизерах без разделения межэлектродного пространства / Д. В. Гиренко, А. Б. Величенко // Вопр. химии и хим. технологии. 2018. № 4. С 82–91.
5. Величенко А. Б., Гиренко Д. В., Лукьяненко Т. В. Растворы гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии // Вопр. химии и хим. технологии. 2006. № 6. Р. 160–164.
6. Zhang J., Oloman C. W. Electro-oxidation of carbonate in aqueous solution on a platinum rotating ring disk electrode // J. Appl. Electrochem. 2005. Vol. 35. P. 945–953.
7. Jung Y. J., Baek K. W., Oh B. S. An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: the effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies // Water Res. 2010. Vol. 44. P. 5345–5355.

8. Sizeneva I., Kondrashova N. B., Val'tsifer V. A. Spontaneous decomposition of industrially manufactured sodium hypochlorite solutions // Russ. J. Appl. Chem. 2005. No. 78. P.541–545.
9. Горбачов А. К. Технічна електрохімія. Ч. I. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів: Підручник / За ред. д-ра техн. наук, проф. Б. І. Байрачного. Х.: ВАТ «Видавництво «Прапор», 2002. – 254 с.
10. Kratajic N., Nakic V., Spasojevic M. Hypochlorite production II. Direct electrolysis in a cell divided by an anodic membrane // Journal of Applied Electrochemistry. 1991. Vol. 21. № 7. P. 637–641.
11. Staser J. A., Gorenssek M. B., Weidner J. W. *Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer*. Journal of the Electrochemical Society, 2010, Vol. 6 (157), pp. 952 – 958
12. Tul'skiy G. Electrochemical synthesis of hydrogen with depolarization of the anodic process / G. Tul'skiy, A. Tul'skaya, L. Skatkov, V. Gomozov, S. Deribo // Electrochemical Energy Technology. De Gruyter, 2016. № 2. P. 13–16.

#### References (transliterated)

1. Girenko D. V., Nikolenko N. V., Velichenko A. B. *Elektroliz razbavlenykh rastvorov NaCl v prisutstvii gidrokarbonata natriya v elektrolizere s diafragmoy* [The electrolysis of dilute NaCl solutions in the presence of sodium hydrocarbonate in an electrolytic cell with a diaphragm]. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2015, no. 3, pp. 4–9.
2. Girenko D. V., Vashkevich H. Yu., Nikolenko N. V., *Opredeleeniye mikrokolichestv khloratov v rastvorakh gipokhlorita natriya* [Determination of chlorate trace amounts in sodium hypochlorite solutions]. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2016, no. 2, pp. 24–29.
3. Girenko D. V., Piletska A. O., Velichenko A. B. *Elektroliz nizkokontsentririvannykh rastvorov khlorida natriya v elektrolizere s nerazdelennym elektrodnyim prostranstvom. Vliyaniye kontsentratsii NaCl* [Electrolysis of sodium chloride dilute solutions in an undivided cell. NaCl concentration influence]. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2013, no. 3, pp. 199–204.
4. Girenko D. V., Velichenko A. B. *Sintez nizkokontsentririvannykh rastvorov gipokhlorita natriya v elektrolizere bez razdeleniya mezhelektrodnogo prostranstva* [Synthesis of low concentrated sodium hypochlorite solutions in electrolyzers without separation of the interelectrode space] Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2018, no. 4, pp. 82–91.
5. Velichenko A. B., Girenko D. V., Lukyanenko T. V. *Rastvory gipokhlorita natriya dl'ya meditsiny i veterinarii* [Sodium hypochlorite solutions for human and veterinary medicine]. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2006, no. 6, pp. 160–164.
6. Zhang J., Oloman C. W. Electro-oxidation of carbonate in aqueous solution on a platinum rotating ring disk electrode // J. Appl. Electrochem. – 2005. – Vol. 35. – P. 945–953.
7. Jung Y. J., Baek K. W., Oh B. S. An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: the effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies // Water Res. 2010. Vol. 44. P. 5345–5355.
8. Sizeneva I., Kondrashova N. B., Val'tsifer V. A. Spontaneous decomposition of industrially manufactured sodium hypochlorite solutions // Russ. J. Appl. Chem. 2005. No. 78. P. 541–545.
9. Gorbachev A. K. *Texnichna elektrokimiya. Ch. I. Elektrokhimichni vyrobnyctva khimichnykh produktiv: Pidruchnyk* [Technical electrochemistry. P. I. Electrochemical production of chemical products: Textbook] / Pod red. prof. B. I. Bajrachniy, Kharkiv: «Publishing «Flag», 2002. 254 p.
10. Kratajic N., Nakic V., Spasojevic M. Hypochlorite production II. Direct electrolysis in a cell divided by an anodic membrane // Journal of Applied Electrochemistry. 1991. Vol. 21. № 7. P. 637–641.
11. Staser J. A., Gorenssek M. B., Weidner J. W. *Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer*. Journal of the Electrochemical Society, 2010, Vol. 6 (157), pp. 952–958.
12. Tul'skiy G. Electrochemical synthesis of hydrogen with depolarization of the anodic process / G. Tul'skiy, A. Tul'skaya, L. Skatkov, V. Gomozov, S. Deribo // Electrochemical Energy Technology. De Gruyter, 2016. № 2. P. 13–16.

Надійшла (received) 18.10.18.

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

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

**Тульський Геннадій Георгійович (Tul'skiy Gennadiy Georgievich, Tul'skiy Gennadiy Georgievich)** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри технічної електрохімії; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2662-8333>; e-mail: [tgg@kpi.kharkov.ua](mailto:tgg@kpi.kharkov.ua).

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

**Артеменко Валентина Мефодіївна (Artemenko Valentina Mefodievna, Artemenko Valentina Mefodievna)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3698-2347>; e-mail: [artemenko.postbox@gmail.com](mailto:artemenko.postbox@gmail.com).



**С. І. АВИНА, Г. І. ГРИНЬ, Т. В. ШКОЛЬНИКОВА**

### **ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ВИХІДНОЇ ГАЗОВОЇ СУМІШІ НА УТВОРЕННЯ ЦІАНИСТОГО ВОДНЮ**

Представлені основні результати досліджень щодо впливу складу вихідної газової суміші на утворення ціаністого водню окиснювальним амонізом метану. Виявлено, що ступінь перетворення реагентів у ціаністий водень залежить не тільки від початкової концентрації, а також і від їх співвідношення в початковій суміші. Доведено, що максимальний ступінь перетворення аміаку та метану досягається при співвідношенні компонентів аміак/метан у реакційній суміші, що дорівнює 0,9–0,95. Максимальний вихід ціаністого водню окислювальним амонізом метану складає 62–72 % та досягається при співвідношенні компонентів у початковій реакційній суміші при співвідношенні аміак/метан, що дорівнює 0,8–0,9. Досліджено вплив температури на процес утворення ціаністого водню методом Андрусова. Отримані результати досліджень можна використовувати на сучасних азотно-тукових комбінатах для оптимізації процесу синтезу синильної кислоти.

**Ключові слова:** ціаністий водень, синильна кислота, каталізатор, метан, аміак, синтез.

**С. И. АВИНА, Г. И. ГРИНЬ, Т. В. ШКОЛЬНИКОВА**

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ИСХОДНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА**

Представлены основные результаты исследований по влиянию состава исходной газовой смеси на образование цианистого водорода окислительным амонізом метана. Промышленное производство цианистого водорода является основой производства одного из важных компонентов в золотодобыче - цианида натрия. На сегодняшний день основной способ производства цианистого натрия базируется на нейтрализации синильной кислоты, полученной каталитическим синтезом метана, аммиака и кислорода воздуха на платиновом катализаторе, раствором щелочи. Этот метод достаточно мало изучен и имеет большие перспективы для дальнейшего его совершенствования. Цель исследования заключалась в установлении оптимального соотношения компонентов начальной газовой смеси и влияние их на выход цианистого водорода. При окислительном амонізом метана с учетом неравномерности диффузии газов и меньшей себестоимости метана, по сравнению с аммиаком, процесс получения цианистого водорода проводят с небольшим избытком метана относительно аммиака. Установлено, что при пониженном содержании одного из реагентов в начальной газовой смеси после реактора синтеза цианистого водорода в контактном газе присутствует значительное количество непрореагировавших компонентов смеси. Выявлено, что степень превращения реагентов в цианистый водород зависит не только от начальной концентрации, а также и от их соотношения в исходной смеси. Доказано, что максимальная степень превращения аммиака и метана достигается при соотношении компонентов аммиак/метан в реакционной смеси, равном 0,9–0,95. Максимальный выход цианистого водорода окислительным амонізом метана составляет 62–72 % и достигается при соотношении компонентов в начальной реакционной смеси при соотношении аммиак/метан равном 0,8–0,9. Исследовано влияние температуры на процесс образования цианистого водорода методом Андрусова. Установлено, что повышение температуры процесса получения цианистого водорода окислительным амонізом метана оказывает положительный эффект на выход целевого продукта. Полученные результаты исследований можно использовать на современных азотно-туковых комбінатах для оптимізації процесса синтеза синильной кислоты.

**Ключевые слова:** цианистый водород; синильная кислота; катализатор, метан, аммиак, синтез.

**S. I. AVINA, G. I. GRYN, T. V. SHKOLNIKOVA**

### **RESEARCH OF THE INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF THE INITIAL GAS MIXTURE ON THE FORMATION OF HYDROGEN CYANIDE**

The main results of research on the influence of the composition of the initial gas mixture on the formation of hydrogen cyanide by the oxidative ammonolysis of methane is considered. Industrial production of hydrogen cyanide is the basis for the production of one of the important components in gold mining, sodium cyanide. Today, the main method of production of sodium cyanide is based on the neutralization of hydrocyanic acid obtained by the catalytic synthesis of methane, ammonia and oxygen of the air on a platinum catalyst, with an alkali solution. This method has been little studied and has great prospects for its further improvement. The purpose of the study was to establish the optimal ratio of the components of the initial gas mixture and their influence on the output of hydrogen cyanide. In oxidative ammonolysis of methane, taking into account the uneven diffusion of gases and lower cost of methane, compared with ammonia, the process of producing hydrogen cyanide is carried out with a small excess of methane relative to ammonia. It has been established that with a reduced content of one of the reactants in the initial gas mixture after the reactor of hydrogen cyanide synthesis, a significant amount of unreacted components of the mixture is present in the contact gas. It was revealed that the degree of conversion of reagents into hydrogen cyanide depends not only on the initial concentration, but also on their ratio in the initial mixture. It is proved that the maximum degree of conversion of ammonia and methane is achieved when the ratio of ammonia / methane in the reaction mixture is 0.9–0.95. The maximum yield of hydrogen cyanide by oxidative ammonolysis of methane is 62–72 % and is achieved when the ratio of components in the initial reaction mixture when the ratio of ammonia / methane is 0.8–0.9. The effect of temperature on the formation of hydrogen cyanide by the Andrussov method has been investigated. It has been established that increasing the temperature of the process for producing hydrogen cyanide by the oxidative ammonolysis of methane has a positive effect on the yield of the target product. The results obtained can be used in modern nitrogen-fertilizer plants to optimize the process of synthesis of hydrocyanic acid.

**Keywords:** hydrogen cyanide; hydrocyanic acid; catalyst, methane, ammonia, synthesis.

**Вступ.** Промислове виробництво синильної кислоти є основою виробництва одного з важливих компонентів в золотодобуванні – ціаніду натрію [1–4]. Аналіз світового ринку споживання ціаніду натрію показав, що попит на нього зростає з кожним роком через зростання видобутку золота та відкриття нових родовищ, а також афінажу золотомісних шлаків

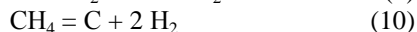
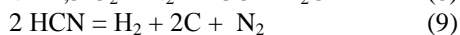
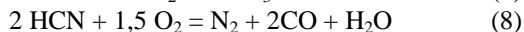
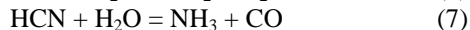
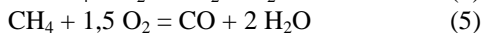
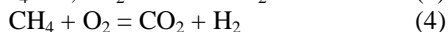
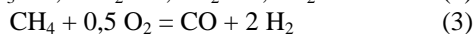
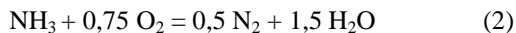
[5–8], тому дослідження цієї технології буде актуальне та економічно доцільно.

На сьогоднішній день основний спосіб виробництва ціаністого натрію базується на нейтралізації синильної кислоти (HCN), отриманої каталітичним синтезом метану, аміаку і кисню повітря на платиновому катализаторі, розчином луку [1, 9–10].

Реакція протікає ауто термічно без підведення тепла ззовні і описується наступним рівнянням:



Основна реакція отримання ціаністого водню супроводжується рядом побічних реакцій, що ведуть до втрати вихідної сировини і забруднення реакційного газу.



Внаслідок протікання цих реакцій збільшується витрата аміаку і метану, що призводить до збільшення собівартості синильної кислоти. Також в контактних газах крім ціаністого водню присутні гази, що не прореагували (метан, аміак, кисень) та побічні продукти такі як: оксид вуглецю (II), оксид вуглецю (IV) і водень [10].

У залежності від температури конверсії, часу контактування, складу початкової суміші буде змінюватися вихід ціаністого водню.

Якщо враховувати тільки основну реакцію (1), то склад початкової суміші повинен бути наступним, % об.:  $\text{NH}_3$ –10,95,  $\text{CH}_4$ –10,95,  $\text{O}_2$ –16,4,  $\text{N}_2$ –61,7 або мольне співвідношення компонентів суміші повинні ставитися як 1:1:1,5 [1,10]. Але на практиці це співвідношення не дотримується і може коливатися в різних межах.

**Аналіз основних досягнень та літератури.** Авторами роботи [11] встановлено, що максимальний вихід по ціаністому водню досягається при початковому складі суміші, близькому до стехіометричного (аміак – 10,92 % об., метан – 10,92 % об., решта повітря), при цьому вихід продукту досягає 68 %.

Автори [12] зазначили, що водень негативно впливає на синтез HCN. Це обумовлено тим, що водень взаємодіє з платиною, утворюючи легкосублімовані гідриди, випаровування яких призводить до втрат металів платинової групи і при цьому розпушує поверхню платиноїдного каталізатора, а також зменшується механічна міцність сіток внаслідок впливу гідродинамічних характеристик газового потоку.

У роботі [13] експериментально показано, що додавання кисню до суміші  $\text{CH}_4:\text{NH}_3=1:1$  при температурі 730 °C і 1150 °C викликало падіння продуктивності ціаністого водню, в той час як концентрація NO збільшувалася. Також додавання кисню забезпечує зменшення поверхневого вуглецю приблизно від моношару до невеликого покриття. Кисень реагує з аміаком до утворення NO швидше, ніж з метаном до утворення CO по реакціях (3, 5), хоча в реакторі при високих концентраціях NO, він може реагувати з  $\text{CH}_4$  з утворенням HCN. Також виявлено невелику кількість  $\text{CO}_2$ , яка утворилася за реакціями (4, 6).

Авторами [14] досліджено вплив водню на вихід ціаністого водню методом окиснювального амонілізу метану на платиноїдному каталізаторі. Встановлено, що при додаванні невеликих кількостей  $\text{H}_2$  до суміші при співвідношенні  $(\text{CH}_4+\text{NH}_3)/\text{O}_2 = 2$  збільшувалася ступінь перетворення аміаку з 74 % до 82 %, тоді як селективність за  $\text{CH}_4$  майже не змінювалася. Однак збільшення селективності HCN з додаванням  $\text{H}_2$  супроводжувалося зменшенням конверсії аміаку і, отже, подача водню буде корисна тільки тоді, коли аміак відділяють від потоку цільового продукту і повертають назад в реактор.

Не дивлячись на те, що процес отримання ціаністого водню методом окиснювального амонілізу метану має більш високі показники в порівнянні з іншими методами виробництва [15–16], він досить мало вивчений і має великі перспективи для подальшого його вдосконалення.

**Постановка завдання.** Мета дослідження полягала у встановленні оптимального співвідношення компонентів початкової газової суміші і вплив на вихід ціаністого водню.

**Виклад основного матеріалу.** З практики роботи реального виробництва синильної кислоти відомо, що відсутній будь-який один технологічний параметр, зміна якого визначає ефективність синтезу в цілому. Це дозволяє припустити, що процес окисного амонілізу метану можна розглядати як складну систему, яка характеризується впливом всієї сукупності технологічних параметрів на вихід ціаністого водню.

У промислових умовах з урахуванням нерівномірності дифузії газів та меншої собівартості метану, ніж аміаку, процес отримання ціаністого водню проводять з невеликим надлишком метану відносно аміаку. Суттєве підвищення концентрації над стехіометричною необхідною кількістю реагентів недоцільно, тому що починається просок непрореагованого метану, що призводить до утворення вуглецю на поверхні платиноїдного каталізатора. Крім того при зниженому вмісті одного із реагентів в початковій газовій суміші присутня більша кількість оксиду нітрогену та кисню, що не прореагував. Таким чином ступінь перетворення реагентів в ціаністий водень залежить не тільки від початкової концентрації, а також і від їх співвідношення.

Дослідження впливу складу вихідної газової суміші на утворення ціаністого водню проводились в проточному реакторі на 8 платиноїдних сітках, наступного складу, % мас.: Pt–90, Rh–10. Температура процесу коливалася в межах 940–990 °C.

Дослідження впливу співвідношення компонентів реакційної суміші (метан, аміак, повітря) на ступінь перетворення аміаку в ціаністий водень показано на рис. 1. Аналіз даних дозволив лише виявити тенденцію впливу початкових реагентів. Видно, що в широкому інтервалі технологічних параметрів збільшення співвідношення аміак/метан до 0,9–0,95 призводить до підвищення ступеня перетворення аміаку в ціаністий водень 60–65 %.

Дослідження впливу співвідношення компонентів реакційної суміші на ступінь перетворення метану в ціаністий водень показано на рис. 2. Аналіз графічних

даних показав, що збільшення співвідношення аміак/метан до 0,9–0,95 призводить до підвищення ступеня перетворення метану в ціаністий водень 58–62 %.

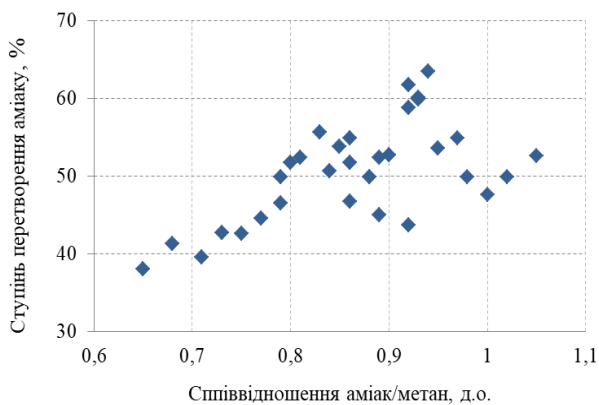


Рис. 1 – Залежність ступеня перетворення аміаку від співвідношення аміак/метан

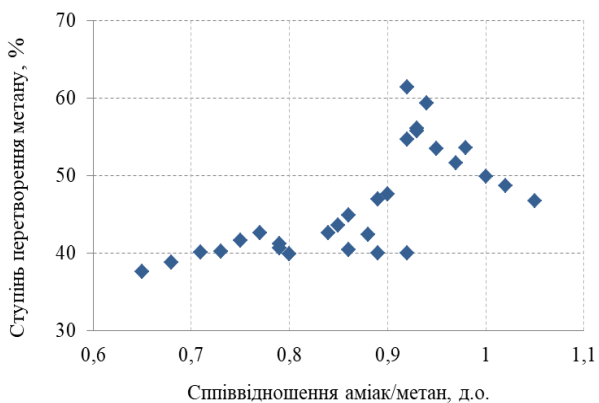


Рис. 2 – Залежність ступеня перетворення метану від співвідношення аміак/метан

Основним показником ефективності будь-якого процесу є ступінь перетворення компонентів у цільовий продукт. Дослідження впливу відношення компонентів реакційної суміші на ступінь утворення ціаністого водню показано на рис. 3.

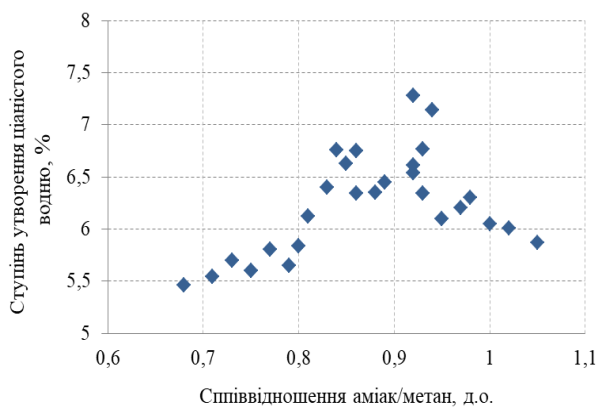


Рис. 3 – Залежність ступеня утворення ціаністого водню від співвідношення аміак/метан

Результати дослідження впливу співвідношення компонентів в реакційній суміші на ступінь утворення ці-

аністого водню (рис. 3) показують, що при співвідношенні компонентів аміак/метан в реакційній суміші, що дорівнює 0,8–0,9 становить 62–70 %, а при збільшенні співвідношення компонентів реакційної суміші до 1,1 ступінь утворення ціаністого водню падає до 40 %.

Також одним із важливих показників каталітичного процесу є температура. Залежність ступеня утворення ціаністого водню від температури показано на рис. 4.

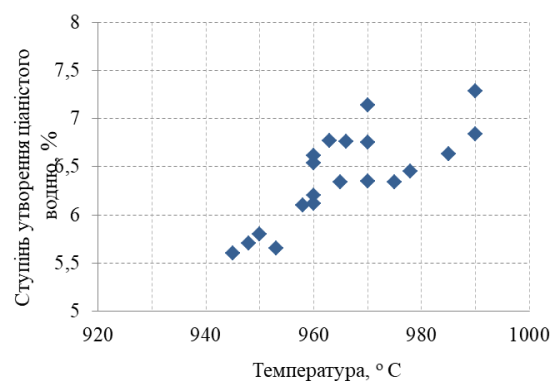


Рис. 4 – Залежність ступеня утворення ціаністого водню від температури

Графічний аналіз даних показав, що підвищення температури отримання ціаністого водню окиснювальним амонілізом метану впливає позитивно на вихід цільового продукту. Так при температурі 950 °C ступінь утворення ціаністого водню складає 5,7 %, а вже при температурі процесу 990 °C дорівнює 7,2 %.

**Висновки.** Проведені дослідження впливу вмісту реагентів у вихідній газовій суміші на вихід ціаністого водню показали, що співвідношення компонентів аміак/метан повинно бути 0,8–0,9 при цьому вихід селєвого продукту ціаністого водню може досягати до 62–72 %.

Таким чином можна зробити висновок, що в промислових умовах необхідно проводити процес отримання ціаністого водню з невеликим надлишком одного із компонентів, а саме з урахуванням нерівномірності дифузії газів та меншої собівартості метану, ніж аміаку, процес отримання ціаністого водню проводиться з надлишком метану відносно аміаку в інтервалі 1,1–1,2.

#### Список літератури

1. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л. Л., ЛОБОЙКО О. Я., ГРИНЬ Г. І. *Технологія зв'язаного азоту*. Харків: НТУ «ХПІ», 2007. 536 с.
2. ПОЗИН М. Е. *Технологія мінеральних солей*. Ленінград: Хімія, 1974. 768 с.
3. АВИНА С. И. Пути повышения качества цианистого натрия. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2018). Збірник тез доповідей I Міжнародної наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених*. Вінниця, 2018. С. 232.
4. Dong H., Zhao J., Chen J., Wu Y., Li B. Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review // *International Journal of Mineral Processing*. 2015. Vol. 145. P.108–113. doi:10.1016/j.minpro.2015.06.009
5. Deschênes G. *Gold Ore Processing (Second Edition). Project Development and Operation*. 2016. P. 429-445. doi:10.1016/B978-0-444-63658-4.00026-8

6. Asamoaha R. K., Skinnera W., Addai-Mensah J. Alkaline cyanide leaching of refractory gold flotation concentrates and bio-oxidised products: The effect of process variables // *Hydrometallurgy*. 2018. Vo. 179. P. 79-93. doi:10.1016/j.hydromet.2018.05.010
7. La Torre E., Gámez S., Pazmiño E. Improvements to the cyanidation process for precious metal recovery from WPCBs. // *Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling* 2018. P. 115–137. doi:10.1016/B978-0-08-102057-9.00005-6.
8. Olyaei Y., Aghazadeh S., Gharabaghi M., Mamghaderi H., Mansouri J. Gold, Mercury, and Silver Extraction by Chemical and Physical Separation Methods. // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2016. Vo. 45, I. 11, P. 2784–2789. doi:10.1016/S1875-5372(17)30040-1
9. Бобков С. С., Смирнов С. К. Синильная кислота. Москва: Химия, 1970. 176 с.
10. Пархоменко В. Д., Стеба В. К., Пивоваров А. А., Смирнова Е. С. Оксамид: свойства, технология, применение. Киев: Накова думка, 1992. 160 с.
11. Гринь Г.И., Трусов Н.В. Влияние состава исходной газовой смеси и нагрузки по ней на выход цианистого водорода образующегося при окислительном аммонолизе метана // *Журнал прикладной химии*. 1992. Т.65, №10. С. 2300–2305.
12. Ададуров И. Е. Замечание по поводу статьи Н.А. Фигуровского «К вопросу о причинах потерь платиновой сетки» // *Журнал прикладной химии*. 1936. Т.9, №. 10. С. 1766–1769.
13. Hasenberg D., Schmidt L.D. HCN synthesis from CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, and O<sub>2</sub> on clean Pt // *J. of catalysis*. 1987. Vol. 104. P.441-453
14. Bodke A.S., Olschki D.A., Schmidt L.D. Hydrogen addition to the Andrussow process for HCN synthesis // *Applied Catalysis A: General*. 2000. Vol. 201. P.13–22
15. Белинг Р. Пат. 2496717, Российская Федерация. Способ получения синильной кислоты. 2013.
16. Moehmel S., Steinfeldt N., Engelschalt S., Holena M., Kolf S., Baerns M., Dingerdissen U., Wolf D., Weber R., Bewersdorf M. New catalytic materials for the high-temperature synthesis of hydrocyanic acid from methane and ammonia by high-throughput approach // *Applied Catalysis A: General*. 2008. Vol. 334(1-2). P. 73–83. doi:10.1016/j.apcata.2007.09.035
- group metals from spent catalysts: A review. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 145, pp. 108–113, doi:10.1016/j.minpro.2015.06.009
- Deschênes G. *Gold Ore Processing (Second Edition)*. Project Development and Operation. 2016. pp. 429-445. doi:10.1016/B978-0-444-63658-4.00026-8
5. Asamoaha R. K., Skinnera W., Addai-Mensah J. Alkaline cyanide leaching of refractory gold flotation concentrates and bio-oxidised products: The effect of process variables. *Hydrometallurgy*. 2018. Vo. 179. pp. 79-93. doi:10.1016/j.hydromet.2018.05.010
6. La Torre E., Gámez S., Pazmiño E. Improvements to the cyanidation process for precious metal recovery from WPCBs. *Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling*. 2018. pp. 115–137. doi:10.1016/B978-0-08-102057-9.00005-6
7. Olyaei Y., Aghazadeh S., Gharabaghi M., Mamghaderi H., Mansouri J. Gold, Mercury, and Silver Extraction by Chemical and Physical Separation Methods. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2016. Vo. 45, I. 11, P. 2784-2789. doi.org/10.1016/S1875-5372(17)30040-1
8. Bobkov S. S. Smirnov S. K. Sinilnaya kislota [Hydrocyanic acid.]. Moskva, Himiya, 1970, 176 p.
9. Parhomenko V. D., Steb, V. K., Pivovarov A. A., Smirnova E. S. Oksamid: svoystva, tehnologiya, priminenie [Oxamid: properties, technology, application] Kiev, Nakova dumka, 1992, 160 p.
10. Grin G.I., Trusov N.V. Vliyanie sostava ishodnoy gazovoy smesi i nagruzki po ney na vyihod tsianistogo vodoroda obrazuyushegosya pri oksislitel'nom ammonolize metana [The influence of the composition of the source gas mixture and the load on it on the output of hydrogen cyanide formed during the oxidative ammonolysis of methane] *Zhurnal prikladnoy himii*. 1992. T.65, №10. pp. 2300–2305.
11. Adadurov, I.E. Zamechanie po povodu stati N.A. Figurovskogo «K voprosu o prichinah poter platinovoy setki» [A comment on the article N.A. Figurovsky «To the question of the reasons for the loss of the platinum mesh». *Zhurnal prikladnoy himii*. 1936.T.9, №10. pp. 1766–1769.
12. Hasenberg D., Schmidt L.D. HCN synthesis from CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, and O<sub>2</sub> on clean Pt. *J. of catalysis*. 1987. Vol. 104. pp.441-453
13. Bodke A.S., Olschki D.A., Schmidt L.D. Hydrogen addition to the Andrussow process for HCN synthesis. *Applied Catalysis A: General*. 2000. Vol. 201. pp.13–22
14. Beling R. Sposob polucheniya sinilnoy kisloty [The method of obtaining hydrocyanic acid.]. Patent RF, no 2496717, 2013.
15. Moehmel S., Steinfeldt N., Engelschalt S., Holena M., Kolf S., Baerns M., Dingerdissen U., Wolf D., Weber R., Bewersdorf M. New catalytic materials for the high-temperature synthesis of hydrocyanic acid from methane and ammonia by high-throughput approach. *Applied Catalysis A: General*. 2008. Vol. 334(1-2). pp. 73–83. doi:10.1016/j.apcata.2007.09.035.

Надійшла (received) 24.10.2018

#### References (transliterated)

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

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

**Гринь Григорій Іванович (Гринь Григорий Иванович, Gryn Gregorii Ivanovych)** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології; м. Харків, Україна; e-mail: gryn@kpi.khakov.ua ORCID: 0000-0001-9285-8191

**Школьнікова Тетяна Василівна (Школьнікова Татьяна Васильевна, Shkolnikova Tetiana Vasylivna)** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, м. Харків, Україна; e-mail: itg@ukr.net.

**А. Б. ГРИГОРОВ**

### **ВПЛИВ В'ЯЗКОСТІ БАЗОВОЇ ОЛИВИ НА ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ РЕЦИКЛІНГОВИХ ПЛАСТИЧНИХ МАСТИЛ**

Представлено результати лабораторного дослідження по визначенню залежності між показниками якості пластичних мастил та кінематичною в'язкістю базової оливи на прикладі рециклінгових мастил, які отримані з відпрацьованих змащувальних олив. У якості загущувача використовувався вторинний поліетилен низького тиску у концентрації 5 % (мас.). Встановлено, що отримані залежності між визначеними показниками якості мастила та кінематичною в'язкістю базової оливи адекватно описуються поліномом другого ступеня, про що свідчать дуже високі (0,93-0,99) значення коефіцієнтів достовірності апроксимації  $R^2$ . Отже кінематична в'язкість базової оливи значно впливає на випаровуваність мастила, втрату оливи при зберіганні мастила та її реологічні властивості. При додаванні однакової концентрації загущувача, найліпшими властивостями володіло мастило, отримане з високово'язкої трансмісійної оливи. Найгіршими реологічними властивостями відрізнялося мастило з мало в'язкої гідравлічної оливи. Зважаючи на це, кінематична в'язкість базової оливи виступає тим фактором у процесі виробництва пластичного мастила, керуючи яким можна формувати його структуру, прогнозувати властивості та знизити собівартість завдяки раціональному використанню загущувача.

**Ключові слова:** пластичне мастило, базова олива, кінематична в'язкість, поліетилен, показник якості, фактор швидкості.

**А. Б. ГРИГОРОВ**

### **ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ БАЗОВОГО МАСЛА НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА РЕЦИКЛИНГОВЫХ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК**

Представлены результаты лабораторного исследования по определению зависимости между показателями качества пластичных смазок и кинематической вязкостью базового масла на примере рециклинговых масел, которые получены из отработанных смазочных масел. В качестве загустителя использовался вторичный полиэтилен низкого давления в концентрации 5 % (масс.). Установлено, что полученные зависимости между определенными показателями качества масла и кинематической вязкостью базового масла адекватно описываются полиномом второй степени, о чем свидетельствуют очень высокие (0,93-0,99) значения коэффициентов достоверности аппроксимации  $R^2$ . И так кинематическая вязкость базового масла значительно влияет на испаряемость масла, потерю масла при хранении масла и ее реологические свойства. При добавлении одинаковой концентрации загустителя, лучшими свойствами обладала смазка, полученная из высоковязкого трансмиссионного масла. Худшими реологическими свойствами отличалось масло с мало вязкого гидравлического масла. Несмотря на это, кинематическая вязкость базового масла выступает тем фактором в процессе производства пластичной смазки, управляя которым можно формировать его структуру, прогнозировать свойства и снизить себестоимость благодаря рациональному использованию загустителя.

**Ключевые слова:** пластичная смазка, базовое масло, кинематическая вязкость, полиэтилен, показатель качества, фактор скорости.

**A. B. GRIGOROV**

### **INFLUENCE OF BASIC OIL VISCOSITY ON QUALITY INDICATORS RECYCLING PLASTIC LUBRICANTS**

The results of laboratory research on determination of dependence between quality indicators of plastic oils and kinematic viscosity of base oil on the example of recycling lubricants obtained from spent lubricating oils are presented. As a thickener, secondary polyethylene of low pressure was used at a concentration of 5 % (w / w). It was established that the obtained dependences between the determined quality parameters of the lubricant and the kinematic viscosity of the base oil are adequately described by the polynomial of the second degree, as evidenced by the very high (0.93-0.99) values of the coefficients of reliability of the approximation of  $R^2$ . Therefore, the kinematic viscosity of the base oil significantly affects the evaporation of the lubricant, the loss of oil during storage of lubricants and its rheological properties. When added the same concentration of thickener, the best properties were the lubricant obtained from high-viscosity transmission oil. The worst rheological properties differed from the lubricant with a little viscous hydraulic oil. In this regard, the kinematic viscosity of the base oil acts as a factor in the process of production of plastic lubricants, which controls, it is possible to form its structure, to predict the properties and reduce the cost, due to the rational use of the thickener.

**Keywords:** plastic lubricant, base oil, kinematic viscosity, polyethylene, quality index, speed factor.

**Вступ.** Базова олива є основним компонентом пластичних мастил, її вміст у них може доходити до 90 % (мас.), а характеристики, зокрема кінематична в'язкість, суттєво впливають на властивості пластичних мастил. Вибір в'язкості базового компоненту може стати ключовим фактором при підборі сировини для промислового виробництва пластичних мастил, керуючи яким можна визначати якість та властивості кінцевого продукту.

**Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями.** В пластичних мастилах можуть використовуватися у якості базових олив як мінеральні оливи, так і синтетичні. Сьогодні найбільше поширеними серед базових олив є мінеральні, але застосування синтетичних олив щоро-

ку суттєво збільшується. Це зумовлено тим, що використання синтетичних базових олив дозволяє отримати пластичне мастило з досить широким температурним інтервалом застосування, підвищеною хімічною стабільністю, низькою летючістю та високими протикорозійними властивостями [1].

Для виробництва пластичних мастил можна використовувати також суміші мінеральних і синтетичних базових олив.

Основною фізичною властивістю базової оливи любої природи, яка визначає можливість її застосування в певних умовах, є кінематична в'язкість [2]. В'язкість базової оливи визначає в'язкість пластичного мастила, від якої залежить забезпечення розділу спряжених поверхонь кочення без надлишкового тертя. В'язкість зумовлює товщину змащувального шару

© А. Б. Григоров, 2018

в залежності від навантаження, частоти обертання та контактуючих поверхонь [3].

Відомо, що до підшипнику потрапляє базова олива і загущувач [4], при невідповідності в'язкості базової оливи і швидкості обертання підшипнику він, імовірно, всього, перестане функціонувати. Мала в'язкість зумовлює знос підшипнику, а велика – виникнення у ньому внутрішніх напружень [5].

Відповідно до кінематичної в'язкості базової оливи вибирають і клас мастила за NLGI (National Lubricating Grease Institute), який виступає мірою консистенції пластичного мастила.

У світовій практиці застосування пластичних мастил у підшипниках кочення, широко використовуються метод по вибору в'язкості базової оливи, заснований на факторі швидкості обертання несучих елементів (DN) [6]:

$$DN = N \cdot \frac{D_3 + D_B}{2}, \quad (1)$$

де  $N$  – частота обертання, об/хв.,

$D_3$  – зовнішній діаметр підшипнику у мм,

$D_B$  – внутрішній діаметр підшипнику у мм.

Вирахувавши швидкісний фактор (DN), маючи данні про робочу температуру можна за графіком (ISO) визначити в'язкість базової оливи, яка необхідна для виготовлення пластичного мастила та віднесення його до класу за NLGI.

Слід враховувати те, що при виробництві пластичних мастил в'язкість базової оливи впливає на кількість загущувача, яку необхідно вводити для отримання пластичного мастила певної консистенції та заданими властивостями [7].

Отже, зважаючи на це, можна припустити, що чим вище в'язкість базової оливи, тим менше загущувача потрібно для одержання пластичного мастила з певними властивостями. А по величині кінематичної в'язкості базової оливи можна не тільки визначити галузь застосування мастила, а також прогнозувати його властивості.

#### Викладання основного матеріалу досліджень.

З метою підтвердження даного припущення нами у лабораторних умовах були проведені дослідження, які включали у себе три етапи.

На першому етапі для виготовлення пластичного мастила у якості базової оливи були взяті чотири відпрацьовані змащувальні оливи різного функціонального призначення (моторна олива SAE5W-40 та SAE10W-40, трансмісійна олива SAE90W-140, гідравлічна олива HLP-46). Для видалення механічних домішок та води ці оливи були оброблені на центрифугі зі швидкістю 6000 об/хв. протягом 30 хвилин. У відповідності до стандарту ISO далі була визначена кінематична в'язкість при 100 °C кожної проби оливи. Ця температура була вибрана у відповідності до типу загущувача, який планувалося використовувати. А саме, з урахуванням верхньої межі робочих температур (HTPL), яка є максимальною температурою, при якій пластичне мастило забезпечує штатну роботу підшипнику. При підвищенні робочої температури вище цієї межі

починається стрімке погіршення експлуатаційних властивостей мастила, що у кінцевому підсумку може призвести до змащувального глодання та виходу підшипнику зі строю.

Другий етап включав у себе приготування пластичних мастил на базі чотирьох підготовлених змащувальних олив та подрібнених полімерних побутових відходів. Побутові відходи у вигляді виробів з поліетилену низького тиску використовувались у пластичних мастилах у якості загущувача. Кількість загущувача, що додавався до кожної проби оливи, дорівнювала 5 % (мас.). А отримані таким шляхом пластичні мастила можна назвати рециклінговими мастилами. Тому що основними їх компонентами – базою та загущувачем, виступають промислові та побутові відходи.

Третій етап передбачав визначення деяких з основних показників якості (пенетрація, випаровуваність, колоїдна стабільність) отриманих рециклінгових пластичних мастил та встановлення зв'язку між означеними вище показниками якості рециклінг пластичних мастил та кінематичною в'язкістю базових олив. Проаналізувати отриманий матеріал та зробити висновок щодо застосування цієї інформації у технології виробництва пластичних мастил.

На рис. 1–3 наведено результати лабораторного дослідження по встановленню зв'язку між показниками якості пластичних мастил та кінематичною в'язкістю чотирьох відпрацьованих змащувальних олив, що використовувались як базові при їх приготуванні.

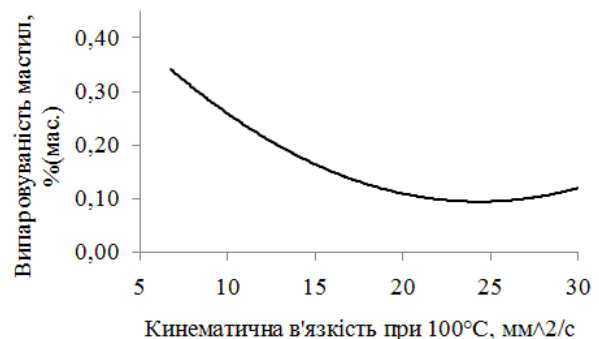


Рис. 1 – Залежність між випаровуваністю мастил та кінематичною в'язкістю базових олив

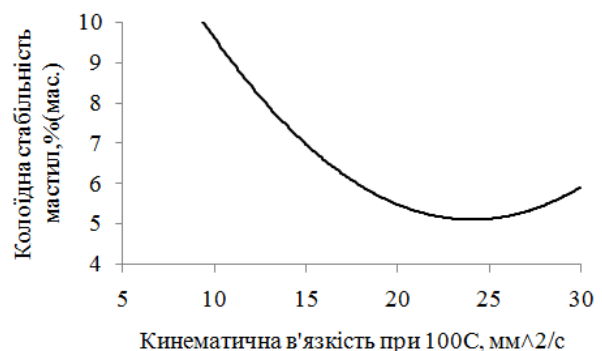


Рис. 2 – Залежність між колоїдною стабільністю мастила та кінематичною в'язкістю базової оливи

Залежності, які наведені на рис. 1–3, показують, що зі збільшенням кінематичної в'язкості базової оливи спостерігається зменшення випаровуваності, колоїдної стабільності та показника пенетрації пластичного мастила, що описується поліномом другого ступеня (див. табл. 1). Так, з усіх досліджуваних відпрацьованих базових олив найбільшим значення кінематичної в'язкості при 100 °С володіє трансмісійна олива. Отримане на її основі пластичне мастило володіє найменшими значеннями випаровуваності, колоїдної стабільності та пенетрації.

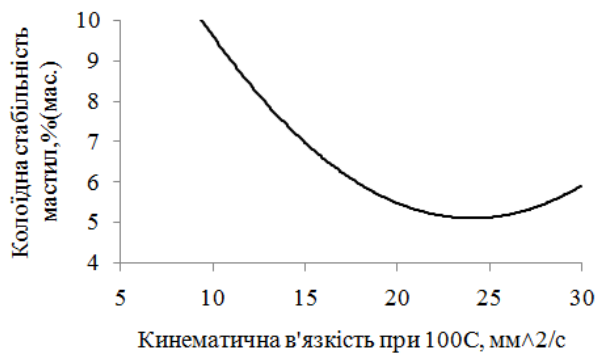


Рис. 2 – Залежність між колоїдною стабільністю мастила та кінематичною в'язкістю базової оливи

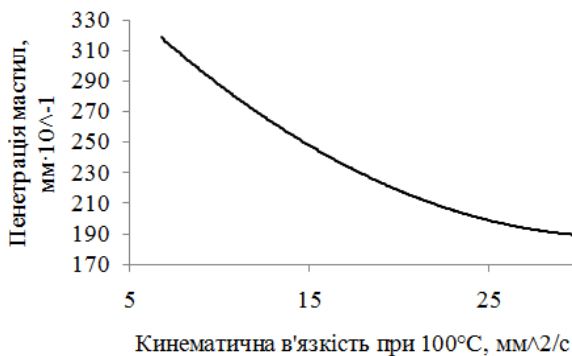


Рис. 3 – Залежність між пенетрацією мастила та кінематичною в'язкістю базової оливи

Таблиця 1 – Залежності між показниками якості пластичного мастила та кінематичною в'язкістю базової оливи при  $p = 0,95$

№п/п	Найменування пари показників	Рівняння регресії	R <sup>2</sup>
1	Випаровуваність мастила – кінематична в'язкість оливи	$y = 0,0008x^2 - 0,0039x + 0,5687$	0,99
2	Колоїдна стабільність мастила – кінематична в'язкість оливи	$y = 0,0229x^2 - 1,1005x + 18,33$	0,99
3	Пенетрація мастила – кінематична в'язкість оливи	$y = 0,2x^2 - 12,904x + 12,0$	0,93

І, навпаки, мастило, що отримано на основі гідравлічної оливи з мінімальним значенням кінематичної в'язкості, серед розглянутих олив має найгірші показники якості. Тобто, має підвищену випаровуваність, підвищену

схильність до втрати базової оливи зі складу мастила та досить невисокі реологічні властивості.

На рис. 4–6 наведено залежності між основними показниками якості отриманих пластичних мастил, які були визначенні при проведенні лабораторного дослідження та описується поліномом другого ступеня (див. табл. 2).

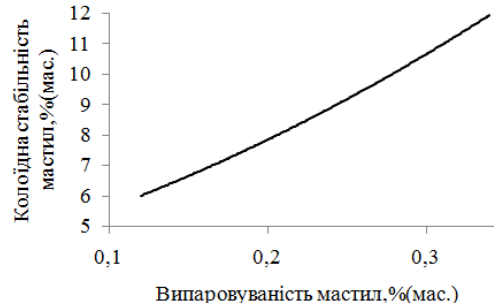


Рис. 4 – Залежність між колоїдною стабільністю та випаровуваністю мастил

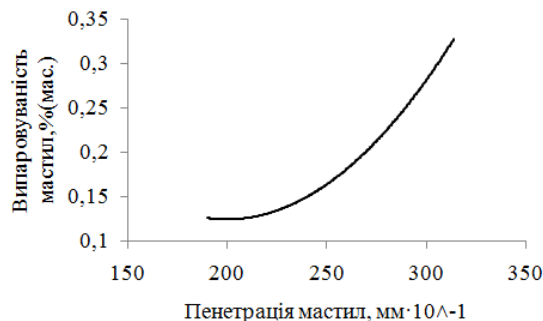


Рис. 5 – Залежність між випаровуваністю та пенетрацією мастил

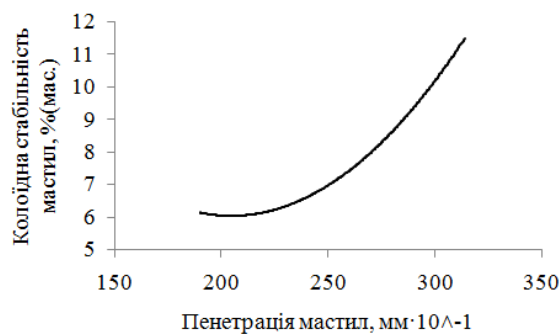


Рис. 6 – Залежність між колоїдною стабільністю та пенетрацією мастил

Таблиця 2 – Залежності між показниками якості пластичного мастила при  $p = 0,95$

№	Найменування пари показників	Рівняння регресії	R <sup>2</sup>
1	Колоїдна стабільність – випаровуваність	$y = 28,552x^2 + 13,832x + 3,9367$	0,99
2	Випаровуваність – пенетрація	$y = 0,00002x^2 - 0,0062x + 0,748$	0,96
3	Колоїдна стабільність – пенетрація	$y = 0,0005x^2 - 18,69x + 25,171$	0,92

Характер залежностей, що приведені на рис. 4–6, незважаючи на те, що дослідження проводилися на

пластичних мастилах, отриманих на базі чотирьох змащувальних олив різного функціонального призначення, підтверджує дані, наведені у роботі [8].

**Висновки.** Встановлено, що отримані залежності між визначеними показниками якості мастил та кінематичною в'язкістю базових олив, а також виключно між показниками якості пластичних мастил адекватно описуються поліномом другого ступеня, про що свідчать дуже високі (0,92–0,99) значення коефіцієнтів достовірності апроксимації  $R^2$ . Отже кінематична в'язкість базових олив значно впливає на випаровуваність мастил, втрату оливи при зберіганні мастил та її реологічні властивості.

Також слід відмітити, що рециклінгові пластичні мастила характеризуються невисокими значеннями випаровуваності у порівнянні з класичними пластичними мастилами. Це є дуже позитивним моментом, який свідчить про незначну втрату змащувального матеріалу – базової оливи при експлуатації підшипнику.

При додаванні однакової концентрації загущувача на рівні 5 % (мас.) найліпшими властивостями володіло мастило, отримане з високов'язкої трансмісійної оливи. Найгіршими реологічними властивостями відрізнялося мастило з мало в'язкої гідравлічної оливи. Отже, кінематична в'язкість базової оливи виступає тим фактором у процесі виробництва пластичного мастила, керуючи яким можна формувати його структуру, прогнозувати властивості та знизити собівартість завдяки раціональному використанню загущувача.

#### Список літератури

1. Lubricant Chemistry, Technology, Selection, and Design. Syed Q. A. Rizvi. Published by ASTM International, 2009. p.635.
2. Манг Т. Смазки. Производство, применение, свойства: справочник. СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. 944 с.
3. Waldemar M. Dmochowski, Martin N. Webster. The Effect of Lubricant Viscosity-Temperature Characteristics on the Performance of Plain Journal Bearings. World Tribology Congress III, Volume 2, Washington, D.C., USA, September 12–16, 2005. pp. 181–182.
4. H. Åström, O. Isaksson and E. Höglund. Video recordings of an EHL point contact lubricated with grease. Tribology International, 24(3):179–184, 1991.

5. P.M. Lugt, S. Velickov and J.H. Tripp. On the chaotic behaviour of grease lubrication in rolling bearings. STLE Tribology Transactions, 52:581–590, 2009.
6. Don M. Pirro, Ekkehard Daschner Lubrication Fundamentals. Marcel Dekker Inc., New York. Basel. 2001. p. 262.
7. Edward Casserly, Timothy Langlais, Staci P. Springer, Anoop Kumar and Bill Mallory. The Effect of Base Oils on Thickening and Physical Properties of Lubricating Greases Lube magazine no.144 april 2018. P. 32–37.
8. Григоров А.Б. Дослідження кореляційного зв'язку між показниками якості рециклінгових пластичних мастил // Вісник Національного Технічного Університету «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів, 2018. № 18 (1294). С. 53–56.

#### References (transliterated)

1. Lubricant Chemistry, Technology, Selection, and Design. Syed Q. A. Rizvi. Published by ASTM International, 2009. p.635.
2. Manh T. Lubricants. Production, application, properties: reference book. St. Petersburg: OCP "Profession", 2010. 944 p. (Rus. ed.: Manh T. Zmashchennya. Vyrobnnytstvo, zastosuvannya, vlastyvoli: dovidnyk. SPb.: TSOP «Profesiya», 2010. 944 p.).
3. Waldemar M. Dmochowski, Martin N. Webster. The Effect of Lubricant Viscosity-Temperature Characteristics on the Performance of Plain Journal Bearings. World Tribology Congress III, Vol. 2, Washington, D.C., USA, September 12–16, 2005. pp. 181–182.
4. H. Åström, O. Isaksson and E. Höglund. Video recordings of an EHL point contact lubricated with grease. Tribology International, 24(3):179–184, 1991.
5. P.M. Lugt, S. Velickov and J.H. Tripp. On the chaotic behaviour of grease lubrication in rolling bearings. STLE Tribology Transactions, 52:581–590, 2009.
6. Don M. Pirro, Ekkehard Daschner Lubrication Fundamentals. Marcel Dekker Inc., New York. Basel. 2001. p.262.
7. Edward Casserly, Timothy Langlais, Staci P. Springer, Anoop Kumar and Bill Mallory. The Effect of Base Oils on Thickening and Physical Properties of Lubricating Greases Lube magazine no. 144 april 2018. P.32–37.
8. Gryhorov A.B. Doslidzhennya korelyatsiynoho zv'yazku mizh pokaznykamy yakosti retsyklinhovoykh plastychnykh mastyl [Investigation of the correlation between quality indicators of recycling plastic oils] // Visnyk Natsionalnoho Tekhnichnoho Universytetu «KHPI». Seriya: Innovatsiyni doslidzhennya u naukovykh robotakh studentiv, 2018. № 18 (1294). P. 53–56.

Надійшла (received) 25.10.2018

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Григоров Андрій Борисович (Григоров Андрей Борисович, Grigorov Andrey Borisovich)** – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5370-7016>; e-mail: [grigorovandrey@ukr.net](mailto:grigorovandrey@ukr.net)



**Ю. А. СЕЛИХОВ, В. О. КОЦАРЕНКО, І. Б. РЯБОВА, О. О. ГАПОНОВА**

### **ИНТЕГРАЦИЯ ТЕПЛООБМІНУ СВІТЛОПРОЗОРИХ ПОКРИТТІВ В СОНЯЧНІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ**

Використання сонячної енергії – екологічно чистий, енергозберігаючий процес. Введення в експлуатацію сонячних установок покращує екологічну ситуацію району за рахунок зниження об'ємів викидів забруднюючих речовин, до яких відносяться продукти згорання традиційних видів енергії, - органічного палива. Про енергетичну ефективність застосування деяких матеріалів як світлопрозорого покриття, що накриває теплоізолюваний корпус, в якому розташований сонячний колектор, в технічній літературі існують розрізнені відомості. Застосування інших матеріалів і отримання узагальнених залежностей щільності теплового потоку і коефіцієнта корисної дії (ККД) від температури при зміні витрати теплоносія в сонячному колекторі залежно від пропускної спроможності одно- або багат шарового світлопрозорого покриття з скла або синтетичної плівки є метою роботи. На сонячній установці, змонтованій на даху одного з пансіонатів, розташованого на Півдні України, на декількох теплоізолюваних корпусах, в яких були розміщені сонячні колектори, були встановлені наступні варіанти світлопрозорих покриттів: один шар скла; два шари скла; три шари скла; один шар поліетиленової плівки; один шар скла і один шар поліетиленової плівки; два шари поліетиленової плівки; один шар скла і два шари поліетиленової плівки. При роботі установки вимірювалися температури: теплоносія усередині сонячного колектора, повітря між сонячним колектором і світлопрозорим покриттям, стінок і днища корпусу. Експерименти проводилися при зміні витрати теплоносія від 0,5 до 3,5 м<sup>3</sup>/г. За експериментальними даними був виконаний розрахунок щільностей теплових потоків і ККД всіх вище перерахованих варіантів світлопрозорих покриттів, побудовані залежності щільностей теплових потоків і ККД від температури. Всі залежності апроксимовані рівняннями і визначені коефіцієнти кореляції. Отримані узагальнені залежності щільності теплового потоку і ККД від температури в сонячному колекторі при зміні витрати теплоносія від 0,5 до 3,5 м<sup>3</sup>/г залежно від пропускної спроможності різних варіантів світлопрозорого покриття.

**Ключові слова:** коефіцієнт корисної дії, щільність теплового потоку, сонячний колектор, сонячні установки, світлопрозоре покриття.

**Ю. А. СЕЛИХОВ, В. А. КОЦАРЕНКО, И. Б. РЯБОВА, Е. А. ГАПОНОВА**

### **ИНТЕГРАЦИЯ ТЕПЛООБМЕНА СВЕТОПРОЗРАЧНЫХ ПОКРЫТИЙ В СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ**

Использование солнечной энергии - экологически чистый, энергосберегающий процесс. Введение в эксплуатацию солнечных установок улучшает экологическую ситуацию района за счет снижения объемов выбросов загрязняющих веществ, к которым относятся продукты сгорания традиционных видов энергии, - органического топлива. Об энергетической эффективности применения некоторых материалов как светопрозрачного покрытия, которое накрывает теплоизолированный корпус, в котором расположен солнечный коллектор, в технической литературе существуют разрозненные сведения. Применение других материалов и получение обобщенных зависимостей плотности теплового потока и коэффициента полезного действия (КПД) от температуры при изменении расхода теплоносителя в солнечном коллекторе в зависимости от пропускной способности одно- или многослойного светопрозрачного покрытия из стекла или синтетической пленки является целью работы. На солнечной установке, смонтированной на крыше одного из пансионатов, расположенного на Юге Украины, на нескольких теплоизолированных корпусах, в которых были размещены солнечные коллекторы, были установлены следующие варианты светопрозрачных покрытий: один слой стекла; два слоя стекла; три слоя стекла; один слой полиэтиленовой пленки; один слой стекла и один слой полиэтиленовой пленки; два слоя полиэтиленовой пленки; один слой стекла и два слоя полиэтиленовой пленки. При работе установки измерялись температуры: теплоносителя внутри солнечного коллектора, воздуха между солнечным коллектором и светопрозрачным покрытием, стенок и днища корпуса. Эксперименты проводились при изменении объемного расхода теплоносителя от 0,5 до 3,5 м<sup>3</sup>/ч. По экспериментальным данным был выполнен расчет плотностей тепловых потоков и КПД всех выше перечисленных вариантов светопрозрачных покрытий, построены зависимости плотности тепловых потоков и КПД от температуры. Все зависимости аппроксимированы уравнениями и определены коэффициенты корреляции.

Получены обобщенные зависимости плотности теплового потока и КПД от температуры в солнечном коллекторе при изменении объемного расхода теплоносителя от 0,5 до 3,5 м<sup>3</sup>/ч в зависимости от пропускной способности разных вариантов светопрозрачного покрытия.

**Ключевые слова:** коэффициент полезного действия, плотность теплового потока, солнечный коллектор, солнечные установки, светопрозрачное покрытие.

**YU. A. SELIKHOV, V. A. KOTSARENKO, I. B. RYABOVA, E. A. GAPONOVA**

### **INTEGRATION OF HEAT TRANSFER OF LIGHT-TRANSFER COATINGS IN SOLAR ENERGY**

The use of solar energy is an environmentally friendly, energy-saving process. Putting into operation of solar installations improves the ecological situation of the region due to a decrease in emissions of pollutants, which include products of combustion of traditional types of energy - organic fuel. On the energy efficiency of using some materials as a translucent coating, which covers the thermally insulated casing, in which the solar collector is located, there are scattered information in technical literature. The use of other materials and obtaining generalized dependences of the heat flux density and efficiency on temperature when the coolant flow rate in a solar collector varies depending on the capacity of a single or multilayer translucent glass or synthetic film coating. In a solar installation mounted on the roof of one of the boarding houses located in the South of Ukraine, several heat-insulated coatings were installed on several insulated buildings in which solar collectors were placed: one layer of glass; two layers of glass; three layers of glass; one layer of plastic film; one layer of glass and one layer of plastic film; two layers of plastic film; one layer of glass and two layers of plastic film. During operation, the temperatures were measured: the coolant inside the solar collector, the air between the solar collector and the translucent coating, the walls and bottom of the housing. The experiments were carried out with a change in the volumetric flow rate of the coolant from 0,5 to 3,5 m<sup>3</sup> / h. According to the experimental data, the calculation of the density of heat fluxes and the efficiency of all the above listed versions of translucent coatings was carried out, the dependences of the densities of heat fluxes and efficiency on temperature were constructed. All dependences are approximated by equations and correlation coefficients are determined. The generalized dependences of the heat flux density and efficiency on the temperature in the solar collector are obtained when the volumetric flow rate of the coolant varies from 0,5 to 3,5 m<sup>3</sup> / h, depending on the transmittance of various translucent coating options.

**Keywords:** efficiency, heat flux density, solar collector, solar installations, translucent coating.

Ю. А. Селихов, В. О. Коцаренко, І. Б. Рябова, О. О. Гапонова, 2018

**Постановка проблемы.** В настоящее время накоплен достаточный опыт по разработке и эксплуатации систем горячего водо- и теплоснабжения, в которых солнечная энергия эффективно используется круглогодично. Применение нетрадиционных и возобновляемых источников энергии для выработки тепловой энергии может внести существенную помощь при решении энергетических, экономических, социальных и экологических проблем Украины. Кроме того, ввод в эксплуатацию солнечных установок улучшает экологическую ситуацию района потребления тепловой энергии за счет снижения объемов выбросов загрязняющих веществ, к которым относятся продукты сгорания органического топлива, используемого для производства тепловой энергии. Приход солнечной энергии на территорию Украины для разных сезонов года и регионов составляет примерно от 290 до 1200 кВт·ч/м<sup>2</sup>. При этом максимальное солнечное излучение наблюдается на побережье Черного и Азовского морей. Кроме того, для прибрежных районов по данным метеорологических наблюдений среднегодовое количество солнечных дней составляет порядка 250. Приведенные данные подтверждают правильность концепции внедрения солнечных установок для получения тепловой низкопотенциальной энергии, которая используется для горячего водоснабжения и теплоснабжения объектов различного назначения. Реализация данной концепции возможна при таком варианте исполнения солнечных установок, когда затраты на выработку тепловой энергии с помощью этих установок будут ниже уровня суммарных затрат на получение тепловой энергии традиционными способами (в котельных установках). Одновременно с этим, срок окупаемости солнечных установок должен быть соизмерим с гарантийным сроком их эксплуатации. Для выполнения поставленных условий представляется целесообразным разработка таких конструкций солнечных коллекторов, которые позволяли бы минимизировать затраты на их изготовление, монтаж, обслуживание, а также обладали бы способностью поглощать как можно больше солнечной энергии и превращать ее в тепловую. Это может достигаться за счет использования дешёвых отечественных материалов, выпуск которых гарантирован в достаточных объемах на протяжении длительного срока.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Наиболее широкое применение получили солнечные водонагревательные установки для сезонного и круглогодичного горячего водо- и теплоснабжения индивидуальных, коллективных и промышленных потребителей в сочетании с параллельно действующими тепловыми дублерами. Основными элементами солнечной водонагревательной установки являются: солнечный коллектор – устройство, где происходит преобразование лучистой энергии в тепловую; одно- или многослойное светопрозрачное покрытие из стекла или синтетической пленки; каркас – из металла, пластмассы, дерева, бетона и других материалов, в котором размещается солнечный коллектор, тщательно изолируемый от боковых стенок и дна каркаса. Энер-

гия, поглощаемая солнечным коллектором, зависит от угла падения радиации на солнечный коллектор, соотношения между прямой и рассеянной радиацией, оптических свойств светопрозрачного покрытия, его запыления, отражательной способности солнечного коллектора и т. д. Для бытового горячего водоснабжения рекомендуется использовать одностекольную защиту, для отопления помещений обычно оправдано применение двух слоев стекла, в системах абсорбционного охлаждения из-за более высокого температурного уровня в генераторе требуется три слоя или применение селективного черного покрытия. Солнечная энергия, проникающая через светопрозрачное покрытие в солнечный коллектор, поглощается его поверхностью, в результате чего температура его повышается. По мере повышения температуры внутри коллектора вследствие теплообмена с окружающей средой путем конвекции, теплопроводности, излучения начинают расти тепловые потери до предельного уровня, определяемого конструктивными особенностями солнечной водонагревательной установки. Количество солнечной радиации, поступающей в коллектор, превышает тепловые потери, поэтому температура поверхности солнечного коллектора растет до наступления термодинамического равновесия. В плоских солнечных коллекторах поверхность, воспринимающая солнечное излучение, является одновременно поверхностью, поглощающей солнечное излучение. Плоские коллекторы применяются для нагрева теплоносителя до температур, не превышающих температуру окружающей среды более чем на 100 градусов Цельсия. Солнечные лучи, проходя сквозь светопрозрачное покрытие и попадая на зачерненную поверхность солнечного коллектора, нагревают последнюю, тепло от которой передается теплоносителю, протекающему в полости солнечного коллектора. Не говоря о геометрических формах и размерах солнечные водонагреватели различаются по количеству светопрозрачных покрытий и материалов, из которых эти покрытия выполнены, по типу солнечных коллекторов и характеру организованного в них движения теплоносителя, по типу используемых в качестве изоляции материалов. Об энергетической эффективности применения вышеуказанных вариантов светопрозрачного покрытия в технической литературе существуют разрозненные сведения. Применение различных материалов и получение обобщенных зависимостей: коэффициента полезного действия, удельного теплового потока от времени суток при изменении расхода теплоносителя в солнечном коллекторе в зависимости от пропускной способности одно- или многослойного светопрозрачного покрытия из стекла или синтетической пленки является целью работы.

**Цель статьи.** В мировой практике уже накоплен позитивный опыт по разработке, созданию и практическому применению солнечных водонагревательных установок, используемых самостоятельно или комплексно – в системах теплоснабжения и горячего водоснабжения индивидуальных и коллективных потребителей. Снижение энергозатрат и дорогого топлива при производстве горячего водоснабжения и тепло-

снабжения имеют также большое практическое значение. Поэтому считаем, что тема статьи – актуальна.

В работе представлены результаты собственных теоретических и экспериментальных исследований, выполненных относительно солнечных коллекторов, разработанных самими авторами.

На солнечной установке, установленной на крыше одного из пансионатов Юга Украины [1, 2] на нескольких теплоизолированных корпусах, в которых были расположены солнечные коллектора, были установлены следующие варианты светопрозрачных покрытий: 1 – один слой стекла [3]; 2 – два слоя стекла; 3 – прозрачная поливинилхлоридная пленка; 4 – полупрозрачная поливинилхлоридная пленка; 5 – один слой полиэтиленовой пленки [4]; 6 – два слоя полиэтиленовой пленки. При работе установки измерялись температуры: теплоносителя на входе в солнечный коллектор и на выходе из него, воздуха между солнечным коллектором и светопрозрачным покрытием, стенок и днища корпуса [5]. Эксперименты проводились при изменении расхода теплоносителя от 0,5 до 3,5 м<sup>3</sup>/ч. По экспериментальным данным были выполнены расчеты: коэффициента полезного действия, плотностей тепловых потоков [6] всех выше перечисленных вариантов светопрозрачного покрытия; построены зависимости: коэффициента полезного действия, плотностей тепловых потоков от времени суток.

При анализе экспериментальных данных с целью представления в аналитическом виде функциональной зависимости, т. е. в подборе формулы, описывающей результаты эксперимента, были использованы возможности надстройки среды Excel (пакет анализа), а именно регрессионный анализ [7]. Все зависимости аппроксимированы обобщенными уравнениями и определены коэффициенты корреляции [8].

Ниже приведены обобщенные уравнения, описывающие  $q = f(t)$ . Номера в скобках соответствуют выше перечисленным номерам при перечислении вариантов светопрозрачных покрытий – это обобщенные уравнения для всех восьми вариантов светопрозрачных покрытий при  $V = const$ :

$$V = 0,5 \text{ м}^3/\text{ч} \\ q = -0,0035 \cdot t^2 + 0,0946 \cdot t - 0,4442, \quad (1)$$

$$V = 1,0 \text{ м}^3/\text{ч} \\ q = -0,0074 \cdot t^2 + 0,1976 \cdot t - 0,9282, \quad (2)$$

$$V = 1,5 \text{ м}^3/\text{ч} \\ q = -0,0106 \cdot t^2 + 0,2838 \cdot t - 1,3334, \quad (3)$$

$$V = 2,0 \text{ м}^3/\text{ч} \\ q = -0,0141 \cdot t^2 + 0,3781 \cdot t - 1,7776, \quad (4)$$

$$V = 2,5 \text{ м}^3/\text{ч} \\ q = -0,0176 \cdot t^2 + 0,4729 \cdot t - 2,2219, \quad (5)$$

$$V = 3,5 \text{ м}^3/\text{ч} \\ q = -0,0211 \cdot t^2 + 0,5675 \cdot t - 2,6661, \quad (6)$$

где  $\eta$  – коэффициент полезного действия;  $q$  – удельная плотность теплового потока, кВт/м<sup>2</sup>;  $t$  – время суток, час;  $V$  – объемный расход теплоносителя, м<sup>3</sup>/ч.

Обобщенное уравнение для всех шести вариантов светопрозрачных покрытий от  $V = 0,5 \text{ м}^3/\text{ч}$  до  $V = 3,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ , описывающее  $\eta = f(t)$ :

$$\eta = -0,0081 \cdot t^2 + 0,2086 \cdot t - 0,9801, \quad (7)$$

где  $R^2 = 0,94$  – коэффициент корреляции для всех уравнений. Как видно при анализе коэффициентов корреляции погрешность расчетов не превышает 6 %.

**Выводы.** 1. Получены обобщенные зависимости: коэффициента полезного действия, плотности теплового потока от времени суток при изменении расхода теплоносителя в солнечном коллекторе от 0,5 до 3,5 м<sup>3</sup>/ч в зависимости от пропускной способности различных вариантов светопрозрачного покрытия. Погрешность расчетов не превышает 6 %.

2. Проведенные исследования показали, что для всех типов полимерных материалов при разных объемных расходах  $V$  от 0,5 до 3,5 м<sup>3</sup>/ч теплоносителя можно рассчитать: плотность теплового потока по условиям теплообмена на входе в коллектор; максимальный коэффициент полезного действия по максимальной плотности теплового потока и расходу теплоносителя.

3. Натурные испытания показали, что коллектор из полимерного материала наиболее полно поглощает тепло солнечного излучения, это приводит к нагреву теплоносителя до более высоких температур (90 °С) по сравнению с конструкциями солнечных коллекторов, изготовленных из разных металлов (63 °С).

4. Применение солнечных коллекторов из полимерных материалов позволяет уменьшить: себестоимость получаемой тепловой энергии; материалоемкость солнечной установки; срок окупаемости солнечной установки; упростить схему ее работы; усовершенствовать действующие солнечные установки.

#### Список литературы

1. Селихов Ю. А., Ведь В. Е., Бухкало С. И., Костин В. М. Конструкционные особенности увеличения эффективности работы гелиоустановок. Экотехнологии и ресурсосбережение. Киев: Типография НАН Украины, № 3, 2004. С. 70–75.
2. Гелиоводонагрівник. Патент України № 75178, Бюл. № 3, 2006.
3. Yuriy A. Selikhov, Victor A. Kotsarenko, Jiří J. Klemeš, Petro O. Kapustenko/ The Performance of Plastic Solar Collector as Part of Two Contours Solar Unit/ CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS Vol. 70, 2018, С. 2053–2058, Copyright © 2018, AIDIServizi S.r.l.
4. Полімерна композиція. Патент України № 72078 А, Бюл. № 1, 2005.
5. Селихов Ю. А., Коцаренко В. А. Интеграция процесса теплообмена солнечной установки. Наукові праці ОНАПТ, Том 82, Вип. 1, С. 87–93, ОНАХТ, Одесса, 2018.
6. Даффи Дж., Бекман У. А. Тепловые процессы с использованием солнечной энергии. – М: Мир, – 1977. – 420 с.
7. Додж М., Стинсон К. Эффективная работа с Microsoft Excel 2000. – СПб.: Питер, 2001. – 1056 с.
8. Коцаренко В. О., Селихов Ю. А., Горбунов К. О. Розрахунки в середовищі Excel: навч. посіб. Харків: Вид-во «Підручник НТУ «ХПІ», 2011. 272 с.

#### References (transliterated)

1. Selikhov Yu. A., Ved V.E., Bukhkalov S. I., Kostin V. M. Constructive features of increasing the efficiency of heliostations. Ekotekhnologii i resursosberezhenie. Kiev: Tipografiya NAN Ukrainy. №3 2004. S.70–75.

2. Geliiodonagrivnyk: pat. № 75178 Ukrainy. № 2004021010 ; zayavl. 12.02.2004 ; opubl. 15.03.2006, Byul. № 3, 120 s.
3. Yuriy A. Selikhov, Victor A. Kotsarenko, Jifi J. Klemeš, Petro O. Kapustenko/ The Performance of Plastic Solar Collector as Part of Two Contours Solar Unit/ CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS VOL. 70, 2018, P. 2053–2058, Copyright © 2018, AIDIServizi S.r.l.
4. Polimerna kompozitsiya: pat. № 72078 A Ukrainy. №2003088001; zayavl. 27.08.2003; opubl.17.01.2005, Byul. № 1. 110 s.
5. Selikhov Yu. A., Kotsarenko V.A. Integration of the heat exchange process of a solar installation. Scientific works ONAFT, Volume 82, Vip. 1, pp.87–93, ONAFT, Odessa, 2018.
6. Dzh., Bekman U.A. Teplovye protsesy s ispolzovaniem solnechoy energii. M: Mir, 1977. 420 s.
7. Dodge M., Stinson K. Effective work with Microsoft Excel 2000. SPb .: Peter, 2001. 1056 p.
8. Kotsarenko V.O., Selikhov Yu. A., Gorbunov K.O. Rozrakhky v seredovyschi Excel: navch. Posib. Kharkiv: Vyd-vo «Pidruchnyk NTY «KhPI»,2011. 272 s.

*Надійшло (received) 21.10.2018*

#### ***Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors***

***Селихов Юрій Анатолійович (Селихов Юрий Анатольевич, Selikhov Yury Anatolevich)*** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет (Харківський політехнічний інститут), професор кафедри інтегрованих технологій. процесів та апаратів, м. Харків; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8679-2752>; e-mail: syua2016@ukr.net.

***Коцаренко Віктор Олексійович (Коцаренко Виктор Алексеевич, Kotsarenko Viktor Alekseevich)*** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет (Харківський політехнічний інститут), професор кафедри інтегрованих технологій. процесів та апаратів, м. Харків; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8788-689X>; e-mail: viktor.kotsa@gmail.com.

***Рябова Ірина Борисівна (Рябова Ирина Борисовна, Ryabova Irina Borisovna)*** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет (Харківський політехнічний інститут), професор кафедри інтегрованих технологій. процесів та апаратів, м. Харків.

***Гапонова Олена Олександрівна (Гапонова Елена Александровна, Gaponova Elena Alexandrovna)*** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет (Харківський політехнічний інститут), доцент кафедри інтегрованих технологій. процесів та апаратів, м. Харків, e-mail: czn.ntu.hpi@ukr.net.

*Г. Н. ШАБАНОВА, А. Н. КОРОГОДСКАЯ, С. В. ЛЕВАДНАЯ*

### УТОЧНЕНИЕ СТРОЕНИЯ СИСТЕМЫ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$

Получения глинозёмистых цементов при использовании отходов химической промышленности является актуальным направлением расширения сырьевой базы производства алуминатных цементов. В данный момент представляется возможность использования в составе сырьевой смеси для глинозёмистого цемента, вместо глинозема, отхода катализатора с содержанием 80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 20 %  $\text{CoO}$ . Для применения кобальтсодержащих отходов проведены исследования по изучению строения трехкомпонентной системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ , которая является физико-химической основой разработки составов глинозёмистых цементов на основе представленных отходов. В статье представлены характеристики бинарных подсистем и трехкомпонентной системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ . Приведены результаты исследования субсолидусного строения системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  без учета в твердофазных взаимодействиях тройных соединений. Наличие в системе тройного соединения приводит к изменению субсолидусного строения системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ . Представлены графические изображения системы в области субсолидуса. Приведены результаты расчета изменения свободной энергии Гиббса от температуры для модельных реакций. В результате проведенных термодинамических и геометро-топологических расчетов на основе сформированной термодинамической базы данных установлена направленность протекания взаимных твердофазных реакций в трехкомпонентной системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  с участием стабильно существующих соединений и трехкомпонентного соединения  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ , что позволило определить все конноды указанной системы. Рассчитаны основные геометро-топологические характеристики элементарных треугольников и фаз системы. Геометро-топологические характеристики системы технологически важны для прогнозирования степени точности дозировки компонентов, а также необходимого времени их смешения перед синтезом материалов с заданным фазовым составом. Полученные результаты необходимы для дальнейшего анализа твердофазных равновесий, протекающих в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ .

**Ключевые слова:** система, энергия Гиббса, термодинамическая стабильность, комбинация фаз, триангуляция, субсолидусное строение, геометро-топологические характеристики.

*Г. М. ШАБАНОВА, А. М. КОРОГОДСЬКА, С. В. ЛЕВАДНА*  
**УТОЧНЕННЯ БУДОВИ СИСТЕМИ  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$**

Отримання глиноземного цементу при використанні відходів хімічної промисловості є актуальним напрямком розширення сировинної бази виробництва алумінатних цементів. На даний момент є можливість використання в складі сировинної суміші для виробництва глиноземного цементу, замість глинозему, відходу катализатора з вмістом 80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і 20 %  $\text{CoO}$ . Для застосування кобальтвмісних відходів проведені дослідження з вивчення будови трикомпонентної системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ , яка є фізико-хімічною основою розробки складів глиноземного цементу на основі представлених відходів. У статті представлені характеристики бінарних підсистем і трикомпонентної системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ . Наведено результати дослідження субсолидусної будови даної системи без урахування в твердофазних взаємодіях потрійних сполук. Наявність в системі потрійної сполуки призводить до зміни субсолидусної будови системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ . Представлені графічні зображення системи в області субсолидуса. Наведено результати розрахунку зміни вільної енергії Гіббса від температури для модельних реакцій. В результаті провед. Представлені графічні зображення системи в області субсолидуса ених термодинамічних і геометро-топологічних розрахунків на основі сформованої термодинамічної бази даних встановлена спрямованість протікання взаємних твердофазних реакцій в трикомпонентній системі  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  за участю стабільно існуючих сполук та трикомпонентної сполуки  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ , що дозволило визначити всі конноди зазначеної системи. Розраховані основні геометро-топологічні характеристики елементарних трикутників та фаз системи. Геометро-топологічні характеристики системи технологічно важливі для прогнозування ступеня точності дозування компонентів, а також необхідного часу їх змішування перед синтезом матеріалів з заданим фазовим складом. Отримані результати необхідні для подальшого аналізу твердофазних рівноваг, що протікають в системі  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ .

**Ключові слова:** система, енергія Гіббса, термодинамічна стабільність, комбінація фаз, триангуляція, субсолидусна будова, геометро-топологічні характеристики.

*G. N. SHABANOVA, A. N. KOROGODSKA, S. V. LEVADNA*  
**REFINEMENT OF THE STRUCTURE OF THE  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  SYSTEM**

Production of alumina cements using chemical industry wastes is an important direction for expanding the raw material base for the production of alumina cements. At the moment, it is possible to use in the composition of the raw mix for alumina cement, instead of alumina, a catalyst waste containing 80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 20 %  $\text{CoO}$ . For the use of cobalt-containing wastes, studies have been conducted to study the structure of the ternary system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ , which is the physicochemical basis for the development of compositions of aluminous cements based on the presented wastes. The article presents the characteristics of the binary subsystems and the ternary system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ . The results of the study of the subsolidus structure of the  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  system without taking into account ternary compounds in solid-phase interactions are presented. The presence of a ternary compound in the system leads to a change in the subsolidus structure of the  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  system. Graphic images of the system in the area of subsolidus are presented. The results of calculating the change in Gibbs free energy versus temperature for model reactions are presented. As a result of the conducted thermodynamic and geometrical - topological calculations based on the formed thermodynamic database, the data set the direction of mutual solid-phase reactions in the three-component  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  system with the participation of stably existing compounds and the three-component compound  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ , which made it possible to determine all connodes of this system. The main geometric topological characteristics of elementary triangles and system phases are calculated. Geometrical-topological characteristics of the system are technologically important for predicting the degree of accuracy of the dosage of the components, as well as the required time for mixing them before synthesizing materials with a given phase composition. The obtained results are necessary for the further analysis of solid-phase equilibria occur in the  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  system.

**Keywords:** system, Gibbs energy thermodynamic stability, combination of the phases, triangulation, subsolidus structure, geometro-topological character.

**Введение.** В настоящее время большее значение в химической промышленности Украины приобретают неформованные огнеупоры и огнеупорные цементы. К числу наиболее изученных огнеупорных вя-

жущих относится глинозёмистый цемент, который является основой для разработки неформованных огнеупоров. Глинозёмистый цемент обладает весьма ценными свойствами, из которых в первую очередь

следует отметить высокую прочность, жаростойкость, стойкость в агрессивных средах. Производство глинозёмистого цемента связано с определёнными трудностями в связи с отсутствием на Украине месторождений основного компонента (боксита), входящего в состав глинозёмистого цемента. Получение глинозёмистых цементов при использовании отходов химической промышленности является актуальным направлением расширения сырьевой базы производства алюминатных цементов. В данный момент представляется возможность использования в составе сырьевой смеси для глинозёмистого цемента, вместо глинозёма, отхода катализатора с содержанием 80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 20 %  $\text{CoO}$ .

Однако для применения кобальтсодержащих отходов требуется проведение исследований по изучению строения трехкомпонентной системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ , которая является физико-химической основой разработки составов глинозёмистых цементов на основе представленных отходов.

**Анализ состояния вопроса.** Строение диаграммы состояния системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  изучено недостаточно и представлено в [1–4]. Бинарные системы, входящие в состав указанной трехкомпонентной системы, изучены достаточно полно. Исследования различных авторов выявили, что в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  существует 5 термодинамически стабильных соединений:  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  и  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  [5]. Соединение  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  плавится инконгруэнтно при 1535 °С. Соединение  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  и  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  плавятся конгруэнтно при 1456° С и 1605° С. соответственно.  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  обладает вязкими свойствами и является основой глинозёмистых цементов. Диалюминат кальция  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  плавится конгруэнтно при 1765 °С. При затворении

водой, обладает слабыми вяжущими свойствами и является основой высокоглинозёмистого цемента. Гексаалюминат кальция  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  входит в состав высокоглинозёмистых цементов, повышая его огнеупорность, не обладает вяжущими свойствами [6].

Система  $\text{CaO} - \text{CoO}$  относится к типу простых эвтектических систем и характеризуется наличием ограниченных твердых растворов на основе  $\text{CoO}$  и  $\text{CaO}$ . Эвтектическое плавление твердых растворов наблюдается при 1350 °С [7].

В системе  $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  существует только одно устойчивое соединение  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  – алюмокобальтовая шпинель, температура плавления, которой 1960 °С., кристаллизуется в кубической системе и обладает высоким показателем светопреомления (выше 1,76) [8]. В шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  атомы  $\text{Co}^{+2}$  занимают тетраэдрическую позицию, а атомы  $\text{Al}^{+3}$  – октаэдрическую позицию.  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  является химически и термически стабильным неорганическим пигментом с интенсивной синей окраской.

**Экспериментальная часть.** Для проведения теоретических исследований в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  целесообразно проведение термодинамического анализа протекающих процессов, что возможно только при наличии исходных термодинамических констант. В литературе нами не были обнаружены все необходимые для расчета термодинамические константы для алюмината кобальта  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и тройного соединения  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ . В связи с этим произведен расчет исходных термодинамических величин, а именно коэффициентов уравнения теплоемкости, результаты, которых представлены в работе [9].

Исходные данные для проведения термодинамического анализа представлены в табл. 1.

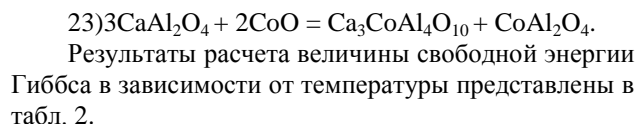
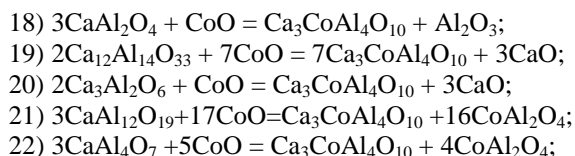
Таблица 1 – Исходные термодинамические данные

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$ , Дж/моль·К			Источник
			a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1675,61	50,92	114,77	12,8	35,44	[10]
$\text{CaO}$	635,55	39,75	48,83	4,52	6,53	[10]
$\text{CoO}$	238,9	52,97	48,28	8,535	-1,67	[11]
$\text{CaAl}_2\text{O}_4$	2327,06	114,22	150,67	41,76	33,3	[10]
$\text{CaAl}_4\text{O}_7$	4004,34	177,82	276,52	22,93	74,47	[10]
$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	10666,69	308,779	796,97	128,59	205,99	[5, 12]
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	19414,43	1044,74	1263,4	274,05	231,38	[10]
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	3560,58	205,43	260,58	19,16	50,58	[10]
$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	1948,9	101,7	154,716	22,343	36,905	[9]
$\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$	5525,2	321,4	399,28	67,78	45,38	[9]

Термодинамический анализ субсолидусного строения изучаемой трехкомпонентной системы проводился путем сопоставления величины свободной энергии Гиббса в интервале температур 800 – 2000 К по методике, представленной в [10], для следующих модельных реакций обмена:

- 1)  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{CoO} = \text{CoAl}_2\text{O}_4 + 3\text{CaO}$ ;
- 2)  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + 3\text{CoO} = 4\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 3\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 3)  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + 7\text{CoO} = 7\text{CoAl}_2\text{O}_4 + 12\text{CaO}$ ;
- 4)  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{CoO} = \text{CaO} + \text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 5)  $3\text{CaAl}_2\text{O}_4 + 2\text{CoO} = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 2\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 6)  $12\text{CaAl}_2\text{O}_4 + 5\text{CoO} = \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + 5\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;

- 7)  $\text{CaAl}_4\text{O}_7 + 2\text{CoO} = \text{CaO} + 2\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 8)  $3\text{CaAl}_4\text{O}_7 + 5\text{CoO} = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 5\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 9)  $12\text{CaAl}_4\text{O}_7 + 17\text{CoO} = \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + 17\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 10)  $\text{CaAl}_4\text{O}_7 + \text{CoO} = \text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 11)  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} + 6\text{CoO} = \text{CaO} + 6\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 12)  $3\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} + 17\text{CoO} = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 17\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 13)  $12\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} + 65\text{CoO} = \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + 65\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 14)  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} + 5\text{CoO} = \text{CaAl}_2\text{O}_4 + 5\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 15)  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} + 4\text{CoO} = \text{CaAl}_4\text{O}_7 + 4\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 16)  $3\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CoO} = \text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10} + 16\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- 17)  $3\text{CaAl}_4\text{O}_7 + \text{CoO} = \text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

Таблица 2 – Результаты расчета изменения величины свободной энергии Гиббса для реакций системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ 

№	Величина свободной энергии Гиббса, кДж/моль, при температуре, К						
	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
1	-26,18	-18,75	-11,37	-4,08	3,09	10,11	16,96
2	79,90	83,72	89,45	97,93	109,70	125,17	144,63
3	-24,83	8,71	43,96	81,60	122,05	165,62	212,53
4	25,74	37,51	49,99	63,22	77,25	92,08	107,73
5	103,40	131,295	161,35	193,76	228,65	266,12	306,23
6	333,71	441,46	555,94	677,09	804,89	939,296	1080,28
7	-17,04	-7,69	1,86	11,52	21,22	30,92	40,57
8	-24,96	-4,31	16,96	38,65	60,58	82,63	104,72
9	-179,74	-100,95	-21,59	56,66	132,61	205,37	274,25
10	-18,79	-15,20	-12,13	-9,70	-8,02	-7,16	-7,17
11	-215,899	-194,65	-167,48	-135,06	-97,91	-56,39	-10,80
12	-621,51	-565,199	-491,06	-401,10	-296,80	-179,27	-49,38
13	-2565,95	-2344,51	-2053,68	-1702,34	-1296,91	-842,26	-342,16
14	-217,64	-202,16	-181,47	-156,29	-127,15	-94,46	-58,54
15	-198,85	-186,96	-169,34	-146,58	-119,13	-87,30	-51,37
16	-146,84	-118,26	-76,60	-23,24	40,83	114,88	198,33
17	79,85	94,86	109,13	122,48	134,76	145,91	155,84
18	115,75	143,52	172,94	204,08	236,97	271,67	308,20
19	4,26	31,40	60,71	92,52	127,09	164,65	205,37
20	-44,66	-35,51	-26,63	-18,26	-10,54	-3,57	2,57
21	-641,59	-583,55	-507,91	-416,88	-312,03	-194,56	-65,39
22	-43,84	-21,46	1,30	24,07	46,55	68,55	89,91
23	84,82	114,44	145,99	179,48	214,92	252,33	291,72

Сначала проводились расчеты и анализировались результаты для реакций (1) – (15) (без учета тройного соединения).

Анализ результатов расчета величины свободной энергии Гиббса для реакции (1) указывает на термодинамическую стабильность комбинации фаз  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CoO}$  по сравнению с менее термодинамически стабильной комбинацией  $\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{CaO}$  в соответствии с положительным значением  $\Delta G$ .

Блок реакций (2) и (3) является определяющим по отношению к существованию фаз  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  и  $\text{CoO}$ , что отвечает наличию данной конноды в субсолидусном строении системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ .

Анализ результатов расчета величины свободной энергии Гиббса для блока реакций (4) – (6) указывает на термодинамическое сосуществование исходных соединений из-за положительных значений  $\Delta G$ , поэтому однозначно существует коннода  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CoO}$ .

Из блока реакций (7) – (10) сосуществующими являются фазы  $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoO}$  (по реакциям (7) – (9)) по сравнению с комбинацией фаз  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$  по реакции (10) для которой изменение свободной

энергии Гиббса хоть и является отрицательным, однако модульное ее значение является менее высоким по сравнению с данными для реакций (7) – (9) и имеет тенденцию к увеличению в сторону положительных значений.

Анализ результатов расчета для блока реакций (11) – (15) указывает на термодинамическое сосуществование продуктов реакции. Однако модульное суммарное значения  $\Delta G$  для реакций (11) – (13) является меньшим по сравнению со значениями  $\Delta G$  для реакции (6). Поэтому  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$  более термодинамически выгодная комбинация фаз, а конноды  $\text{CaO} - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{CoAl}_2\text{O}_4$  существовать не будут. Отсутствует и возможность существования фаз  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  из-за более высокой термодинамической стабильности комбинации  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  и  $\text{CoO}$ . Из этого блока сосуществующими являются фазы  $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

Кроме того, замыкание конноды  $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$  приводит к безальтернативному существованию конноды  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CoAl}_2\text{O}_4$  из геометро-топологических принципов в псевдосечении  $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Приведенные термодинамические исследования позволяют произвести триангуляцию трехкомпонентной системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ , субсолидусное строение которой приведено на рис 1.

В результате проведенной триангуляции трехкомпонентной системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$  без учета тройных соединений установлено, что она разбивается 6 коннодами на 7 элементарных треугольников.

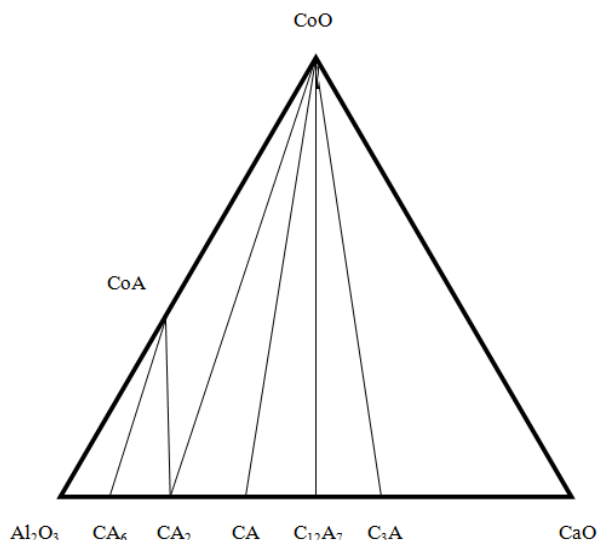


Рис. 1 – Строение трехкомпонентной системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$  в области субсолидуса без учета тройного соединения

Правильность разбиения системы подтверждается выполнением правила Курнакова [5]:

$$X_3 = 1 + \Sigma C_2 + 2 \cdot \Sigma C_3$$

$$7 = 1 + 6 + 2 \cdot 0,$$

где  $\Sigma C_2$  – суммарное число бинарных соединений в рассматриваемой системе, а  $\Sigma C_3$  – суммарное число трехкомпонентных соединений.

Наличие в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$  трехкомпонентного соединения  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$  требует пересмотра ее строения с учетом следующих твердофазных взаимодействий – реакции (16) – (23).

Из результатов расчетов изменения свободной энергии Гиббса следует, что протекание реакций (1) и (20) обеспечивает стабильность фаз  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6-\text{CoO}$ .

На основании реакций (2), (3) и (19) сосуществуют фазы  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  и  $\text{CoO}$ .

Блок реакций (4) – (6), а также реакции (18) и (23) являются определяющими по отношению к существованию фаз  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$ , что отвечает наличию данной конноды в субсолидусном строении системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ .

Расчет величины энергии Гиббса для реакций (7)–(9), (17), (22) указывает на термодинамическое сосуществование исходных соединений в соответствии с положительным значением  $\Delta G$ . И обеспечивает стабильность комбинации фаз  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  и  $\text{CoO}$ .

Анализ результатов расчета для блока реакций (11)–(15) указывает на термодинамическое сосуществование продуктов реакции. Однако, сопоставление полученных данных с результатами расчета для реак-

ции (16) показало, что более термодинамически выгодной является комбинация фаз  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{CoO}$ .

Замыкание конноды  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{CoO}$  приводит к безальтернативному существованию конноды  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{CoAl}_2\text{O}_4$  из геометро – топологических принципов. Также в области системы ограниченной фазами  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  тройное соединение  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$  будет сосуществовать с  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  из геометро-топологических принципов триангуляции.

В системе отмечается 9 коннод и 9 элементарных треугольников, что отвечает правилу Н.С. Курнакова.

Полное субсолидусное строение трехкомпонентной системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ , приведено на рис 2.

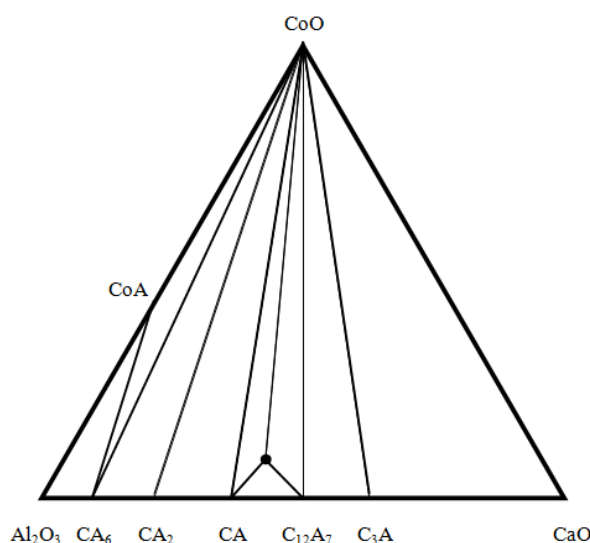


Рис. 2 – Строение трехкомпонентной системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$  в области субсолидуса с учетом тройного соединения

Результаты расчетов площадей элементарных треугольников системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ , а также степень их асимметрии приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Характеристика элементарных треугольников системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$

№ п/п	Элементарный треугольник	Площадь, отн.ед	Степень асимметрии
1	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{CoAl}_2\text{O}_4$	0,0356	5,04
2	$\text{CoAl}_2\text{O}_4-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{CoO}$	0,0484	2,47
3	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{CaAl}_4\text{O}_7-\text{CoO}$	0,1317	7,30
4	$\text{CaAl}_4\text{O}_7-\text{CaAl}_2\text{O}_4-\text{CoO}$	0,1391	6,55
5	$\text{CaAl}_2\text{O}_4-\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}-\text{CoO}$	0,0809	4,90
6	$\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}-\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}-\text{CoO}$	0,0277	5,88
7	$\text{CaAl}_2\text{O}_4-\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}-$	0,0219	1,37
8	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}-\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6-\text{CoO}$	0,1373	6,37
9	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6-\text{CaO}-\text{CoO}$	0,3774	2,65
$\Sigma$		1,000	—
Max		0,3774	7,30
Min		0,0219	1,37



**Результаты и их обсуждения.** В результате проведенных исследований установлено, что система  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  разбивается на 9 элементарных треугольников, которые значительно отличаются между собой по геометрическим характеристикам. Максимальную площадь существования имеет элементарный треугольник  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CaO} - \text{CoO}$  (0,3774), а минимальную – треугольник  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$  – (0,0219).

При анализе степени асимметрии треугольников установлено, что элементарный треугольник  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$  отличается наименьшей степенью асимметрии в системе. Наибольшая вероятность существования фаз  $\text{CoO}$  (0,3029),  $\text{CaO}$  (0,1258) и  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (0,1715), входящих в состав треугольника с максимальной площадью.

Результаты геометро-топологического анализа фаз представлены в табл 4.

Таблица 4 – Геометро-топологическая характеристика фаз системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$

Соединение	Со ск. фазами сосущ.	В ск. треуг. сущ.	Площадь существования $S$ , отн.ед.	Вероятность существования, $\omega$ , отн.ед
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2	1	0,0356	0,0119
$\text{CaO}$	2	1	0,3774	0,1258
$\text{CoO}$	8	7	0,9425	0,3142
$\text{CaAl}_2\text{O}_4$	4	3	0,2419	0,0806
$\text{CaAl}_4\text{O}_7$	3	2	0,2708	0,0903
$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	4	3	0,2157	0,0719
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	4	3	0,1869	0,0623
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	3	2	0,5147	0,1715
$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	3	2	0,084	0,028
$\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$	3	3	0,1305	0,0435
Сумма			3,000	1,000
Max			0,9425	0,3141
Min			0,0356	0,0119

Наибольшая вероятность существования фаз  $\text{CoO}$  (0,3142),  $\text{CaO}$  (0,1258) и  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (0,1715), входящих в состав треугольника с максимальной площадью. Минимальная вероятность существования отмечается у  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который представлен только в одном треугольнике с минимальной площадью.

**Заключение.** Геометро-топологические характеристики системы технологически важны для прогнозирования степени точности дозировки компонентов, а также необходимого времени их смешения перед синтезом материалов с заданным фазовым составом.

#### Список литературы

- Vazquez B., Torres-Martinez L. M., Alvarez N., Vente J. F. Subsolidus Phase Equilibria in the System  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$  and the Crystal Structure of Novel  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ . *J. Solid State Chem.* 2002. Vol. 166(1). P. 191–196.
- Jacob K. T., Shekhar Ch., Kale G. M. Phase Equilibria in the System  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$  and Gibbs Energy of Formation of  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ . *J. Phase Equilibria and Diffusion.* 2009. Vol. 30, № 1. P. 2–11.

- Логвинков С. М., Шабанова Г. Н., Рыщенко Т. Д., Корогодская А. Н., Христинич Е. В., Левадная С. В. Анализ твердофазных равновесий в системе  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Часть 1. Термодинамический анализ фазовых равновесий в субсолидусе системы  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Огнеупоры и техническая керамика.* 2016. № 7–8. С. 3–10.
- Логвинков С. М., Шабанова Г. Н., Рыщенко Т. Д., Корогодская А. Н., Христинич Е. В., Левадная С. В. Анализ твердофазных равновесий в системе  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Часть 2. Геометро-топологический анализ субсолидусного строения системы  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Огнеупоры и техническая керамика.* 2016. № 7–8. С. 11–14.
- Бережной А. С. *Многокомпонентные системы окислов.* Киев: Наукова думка, 1970. 544 с.
- Бережной А. С., Питак Я. Н., Пономаренко А. Д., Соболев Н. П. *Физикохимические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.* Киев: УМК ВО, 1992. 172 с.
- Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. *Диаграммы состояния силикатных систем.* Справочник. Вып. 1. Двойные системы. Ленинград: Наука, 1965. 546 с.
- Будников П. П., Гинстлинг А. М. *Реакции в смесях твердых веществ.* Москва: Стройиздат, 1971. 488 с.
- Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Левадная С. В. Термодинамические константы некоторых соединений системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ . *Вісник Нац. ун-та «ХПІ»: зб. наук. пр. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія.* Харків: НТУ«ХПІ». 2017. № 48 (1269). С 98–101.
- Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. *Термодинамика силикатов.* Москва: Стройиздат, 1986. 408 с.
- Третьяков Ю. Д. *Твердофазные реакции.* Москва: Химия, 1978. 360 с.
- Логвинков С. М. *Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография.* Харьков: ХНЭУ, 2013. 248 с.

#### References (transliterated)

- Vazquez B., Torres-Martinez L. M., Alvarez N., Vente J. F., Quintana P. Subsolidus Phase Equilibria in the System  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$  and the Crystal Structure of Novel  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ . *J. Solid State Chem.* 2002, Vol. 166(1), pp. 191–196.
- Jacob K. T., Shekhar Ch., Kale G.M. Phase Equilibria in the System  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$  and Gibbs Energy of Formation of  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ . *J. Phase Equilibria and Diffusion.* 2009, Vol. 30, no. 1, pp. 2–11.
- Logvinkov S. M., Shabanova G. N., Ryschenko T. D., Korogodskaya A. N., Hristich E. V., Levadnaya S. V. Analiz tverdogfaznykh ravnesij v sisteme  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Chast' 1. Termodinamicheskij analiz fazovykh ravnesij v subsoliduse sistemy  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [Analysis of the solid-phase equilibria in the system  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Part 1. Thermodynamic analysis of phase equilibria in the system subsolidus  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika.* 2016, no. 7–8, pp 3–10.
- Logvinkov S. M., Shabanova G. N., Ryschenko T. D., Korogodskaya A. N., Hristich E. V., Levadnaya S. V. Analiz tverdogfaznykh ravnesij v sisteme  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Chast' 2. Geometrotologicheskij analiz subsolidusnogo stroeniya sistemy  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [Analysis of the solid-phase equilibria in the system  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Part 2. Geometrotological analysis subsolidus system structure  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika.* 2016, no. 7–8, pp. 11–14.
- Berezhnoj A. S. *Mnogokomponentnye sistemy okislov* [Multi-component system oxides]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1970. 544 p.
- Berezhnoj A. S., Pitak Ya. N., Ponomarenko A. D., Sobol' N. P. *Fizikohimicheskie sistemy tugoplavkikh nemetallicheskih i silikatnykh materialov* [Physical and chemical systems of refractory, nonmetallic and silicate materials]. Kiev, UMK VO Publ., 1992. 172 p.
- Toropov N. A., Barzakovskij V. P., Lapin V. V., Kurceva N. N. *Digrammy sostoyaniya silikatnykh sistem. Spravochnik. Vyp. 1. Dvojnye sistemy* [The diagrams of state of silicate systems. Release I. Dual systems.]. Leningrad, Nauka Publ., 1965. 546 p.
- Budnikov P. P., Ginstling A. M. *Reakcii v smesyah tverdykh veshchestv* [Reactions mixtures of solids]. Moscow, Strojizdat Publ., 1971. 488 p.
- Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Levadnaya S. V. Termodi-

- namicheskie konstanty nekotorykh soedinenij sistemy  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  [Thermodynamic constants of some compounds of the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ ]. *Visnyk Nats. tekhn. un-ta «KhPI»: zb. nauk. pr. Seriya: Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia*. [Bulletin of the National Technical University, "KhPI": a collection of scientific papers. Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology.]. Kharkiv, NTU "KhPI" Publ., 2017, no. 48 (1269), pp 98–101.
10. Babushkin V. I., Matveev G. M., Mchedlov-Petrosyan O. P. *Termodinamika silikatov* [Thermodynamics of silicates]. Moscow, Strojizdat Publ., 1986. 408 p.
11. Tret'yakov YU. D. *Tverdofaznye reakcii* [Solid-phase reactions]. Moscow, Himiya Publ., 1978. 360 p.
12. Logvinkov S. M. *Tverdofaznye reakcii obmena v tekhnologii keramiki: monografiya* [Solid-phase exchange reactions in the ceramic technology: monograph]. Hharkov, Izd. HNEU, 2013. 248 p.

Надійшла (received) 20.10.2018

### *Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

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

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

**Левадна Світлана Вікторівна (Левадная Светлана Викторовна, Levadna Svetlana Viktorovna)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; e-mail: [sv.levadna@ukr.net](mailto:sv.levadna@ukr.net).

**С. А. ЛЕЩЕНКО, В. М. АРТЕМЕНКО, С. Г. ДЕРИБО, О. Л. СМІРНОВА, Г. С. ЛУЧНИК,  
Н. В. ЗАГОРОДНИХ**

### **ШЛЯХИ СКОРОЧЕННЯ ВОДОСПОЖИВАННЯ У ГАЛЬВАНІЧНОМУ ВИРОБНИЦТВІ**

Проблема завищеного водоспоживання в гальванічному виробництві пов'язана з низькою точністю визначення витрат води, нераціональним використанням існуючих методів її економії, небажанням або невмінням впроваджувати передові технології промивань. Різноманітність технологій в гальванотехніці не дозволяє встановити єдині норми витрат води для кожного виду покриттів. З метою оптимізації витрат води в конкретному гальванічному виробництві необхідний, аналіз її потоків необхідно проводити з урахуванням усіх факторів. Надмірне водоспоживання є неприпустимим в умовах високих цін на воду та суттєвої собівартості заходів зі знешкодження стічних вод. Тому проблема зменшення витрат води є надзвичайно актуальною. Метою даної роботи є аналіз традиційної методики розрахунку витрат води на промивні операції та обґрунтування пропозицій щодо удосконалення технології промивних операцій. Витрати промивної води, розраховані за традиційною методикою, є завищеними внаслідок неточного визначення деяких факторів. Рекомендовані в літературі значення питомого виносу розчину поверхню деталей є невинновдано завищеними. Тривалість стікання розчину рекомендовано збільшувати з метою суттєвого зменшення питомого виносу розчинів. Продуктивність лінії слід визначати з урахуванням площі поверхні оснастки. Експериментальне визначення загального виносу розчину поверхню деталей є оптимальним рішенням для досягнення високої точності розрахунків. Діапазон значень критерію промивання для ванн уловлювання дощільно суттєво розширити. Числові значення коефіцієнтів, що враховують наявність ванн уловлювання, не можуть бути сталими величинами. Їх значення необхідно розраховувати як залежності від критеріїв промивання відповідних ванн уловлювання. Точність розрахунків суттєво збільшиться, якщо витрати промивної води визначати за допомогою формули, що враховує зміну концентрації компонентів у відповідній ванні промивання. При незначній витраті води на промивання слід відмовитись від встановлення мінімальної витрати води на рівні 50  $\text{dm}^3/\text{год.}$ , а рекомендувати використовувати періодично не-проточний режим промивання. Надані рекомендації щодо змін у технологічних схемах промивання дозволять зменшити витрати промивної води та енергоносії.

**Ключові слова:** гальванотехніка, водоспоживання, промивання, винос розчину, уловлювання.

**С. А. ЛЕЩЕНКО, В. М. АРТЕМЕНКО, С. Г. ДЕРИБО, О. Л. СМІРНОВА, А. С. ЛУЧНИК,  
Н. В. ЗАГОРОДНИХ ПУТИ  
СОКРАЩЕНИЯ ВОДОПОТРЕБЛЕНИЯ В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ**

Проблема завышенного водопотребления в гальваническом производстве тесно связана с низкой точностью определения расхода воды, нерациональным использованием существующих методов ее экономии, нежеланием и неумением внедрять передовые технологии промывок. Разнообразие технологий в гальванотехнике не позволяет установить единые нормы расхода воды для каждого вида покрытий. С целью оптимизации расхода воды в конкретном гальваническом производстве, анализ потоков воды необходимо осуществлять с учетом всех факторов. Чрезмерное водопотребление является недопустимым в условиях высоких цен на воду и существенной себестоимости мероприятий по обезвреживанию сточных вод. Поэтому проблема уменьшения расхода воды чрезвычайно актуальна. Целью данной работы является анализ традиционной методики расчета расхода воды на промывные операции и обоснование предложенной по усовершенствованию технологии промывных операций. Расход промывной воды, рассчитанный по традиционной методике, является завышенным из-за неточного определения некоторых факторов. Рекомендованные в литературе значения удельного выноса раствора поверхностью деталей являются неоправданно завышенными. Длительность стекания раствора рекомендуется увеличить с целью существенного уменьшения удельного выноса растворов. Производительность линии необходимо определять с учетом площади поверхности оснастки. Экспериментальное определение общего выноса раствора поверхностью деталей является оптимальным решением. Диапазон значений критерия промывки для ванн улавливания следует существенно расширить. Числовые значения коэффициентов, учитывающих наличие ванн улавливания, не могут быть постоянными величинами. Их значения необходимо рассчитывать как зависимость от критериев промывки соответствующих ванн улавливания. Точность расчетов существенно увеличится, если расход промывной воды определять с помощью формулы, учитывающей изменение концентрации компонентов в соответствующей ванне промывки. При незначительном расходе воды на промывку следует отказаться от установления минимального расхода воды на уровне 50  $\text{dm}^3/\text{ч.}$ , а рекомендовать использовать периодически непроточный режим промывки. Приведенные рекомендации по изменению технологических схем промывок позволят уменьшить расход промывной воды и энергоносителей.

**Ключевые слова:** гальванотехника, водопотребление, промывка, вынос раствора, улавливание.

**S. A. LESHCHENKO, V. M. ARTEMENKO, S. G. DERIBO, O. L. SMIRNOVA, H. S. LUCHNIK,  
N. V. ZAGORODNIKH  
WAYS TO REDUCE WATER CONSUMPTION IN ELECTROPLATING**

The issue of excessive water consumption in galvanic industry is closely related to the low accuracy of determining the water consumption, the inefficient use of existing methods of its economy, the reluctance and inability to introduce advanced washing technologies. The numerous electroplating technologies do not allow establishing the common standards of water consumption for each type of coating. In order to optimize the water consumption in a particular galvanic production, water consumption analysis should be implemented taking into account all factors. Excessive water consumption is unacceptable due to the high water prices and significant cost of wastewater treatment. Therefore, the problem of reducing water consumption is extremely relevant. The current work aims at analyze of traditional method of the water consumption calculating for washing operations and justify the proposals on improving the technology of washing operations. The rate of flushing water calculated according to the traditional method is overestimated due to the inaccurate determination of several factors. The recommended amount of solution which is supposed be removed from the surface of parts is unjustifiably overstated. It has been recommended to increase the drainage time of the solution in order to significantly reduce the specific removal of solutions. The line performance must be determined taking into account the surface area of the fixture. The experimental determination of the total removal of the solution by surface of the parts is the optimal solution. The range of criteria values for catching baths should be substantially expanded. The numerical values of the coefficients taking into account the presence of catching baths cannot be constant values. Their values should be calculated as a function of the washing criteria of the relevant catching baths. The accuracy of the calculations will increase significantly if the wash water consumption is determined using a formula which takes into account the change in the concentration of components in the relevant washing bath. If the water consumption is insignificant, it is necessary to renounce the setting of a minimum water flow of 50  $\text{dm}^3/\text{h}$ , and to recommend the use of periodical non-rational washing mode. The given recommendations for changing technological schemes of washing will reduce the consumption of washing water and energy.

**Keywords:** electroplating, water consumption, flushing, removal of solution, catching.

**Вступ.** Гальванічні виробництва відіграють важливу роль в сучасних технологіях багатьох галузей промисловості. В цих виробництвах використовуються величезні об'єми води, понад 90 % якої витрачається на промивні операції. Головне призначення промивних операцій полягає у зменшенні концентрації розчину, що виносяться з технологічних ванн поверхнею деталей.

Питомі витрати води на промивання складають від 0,2 до 2,3 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>2</sup> покриття [1], за даними інших авторів [2] – навіть до 3,3 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>, що у багато разів перевищує витрати води на аналогічних підприємствах розвинутих країн. Такі обсяги стічних вод зменшують ефективність очисних споруд. Крім того, недостатньо очищені стоки та шлами, що містять важкі метали й інші шкідливі та небезпечні сполуки, забруднюють навколишнє середовище.

Надмірні витрати води гальванічними виробництвами невід'ємно пов'язані з нераціональним використанням хімічних сполук: коефіцієнт використання сполук важких металів в гальванотехніці складає від 30 до 80 %, а кислот, лугів та інших хімічних сполук – від 5 до 20 % [3]. Невикористана частка хімікатів потрапляє до стічних вод, і ця проблема залишається актуальною щонайменше протягом кількох десятиліть.

Проблема надмірного водоспоживання в гальванічному виробництві пов'язана з низькою точністю визначення витрат води, нераціональним використанням існуючих методів її економії, небажанням або невмінням впроваджувати передові технології промивань. Різноманітність технологій в гальванотехніці не дозволяє встановити єдині норми витрат води для кожного виду покриттів. Для оптимізації витрат води в конкретному гальванічному виробництві необхідний аналіз її потоків з урахуванням максимальної кількості чинників.

**Актуальність проблеми.** При дотриманні загальноприйнятої методики розрахунку витрат води на промивні операції виявляється, що такі витрати часто є надмірними, бо враховують в собі багато специфічних факторів, в тому числі є наслідком небажання або невміння дотримуватись рекомендованої методики промивання. В умовах високих цін на воду та суттєвої собівартості заходів зі знешкодження стічних вод, надмірне водоспоживання є неприпустимою розкішшю, отже проблема його зменшення є надзвичайно актуальною.

Обов'язковою умовою якісного промивання є забезпечення вирівнювання концентрації компонентів технологічного розчину на поверхні деталей і в глибині промивної ванни. Прискорення переносу компонентів розчину з поверхні деталей в об'єм промивної ванни можна досягти за рахунок інтенсивного перемішування ванни промивання (стислим повітрям чи іншими способами), або збільшенням тривалості промивання щонайменше до 100 с.

**Мета роботи.** Аналіз традиційної методики розрахунку витрат води на промивні операції та надання обґрунтованих пропозицій щодо удосконалення технології промивних операцій та зменшення водоспоживання.

Традиційна методика розрахунку. Методика [4–6], основи якої були закладені у ГОСТ 9.314–90, до цього часу майже в незмінному вигляді використовується як у навчальному процесі при виконанні курсових та дипломних проектів, так і для визначення орієнтовних витрат води на попередній стадії проектування дільниць нанесення гальванічних покриттів. Ця методика передбачає розрахунок витрат води на промивання згідно з формулою:

$$Q = n \cdot q \cdot F \cdot a \cdot K^{1/N}, \quad (1)$$

де  $Q$  – витрати води на промивання, дм<sup>3</sup>/год.;  $n$  – кількість одинарних ванн промивання, прямоочних ступенів промивання або ванн (у тому числі каскадних) з автономною подачею води;  $q$  – питомий винос розчину, дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>;  $F$  – годинна продуктивність лінії, м<sup>2</sup>/год.;  $a$  – коефіцієнт, що враховує наявність ванн уловлювання (0,4 при одній, 0,15 при двох і 0,06 при трьох ваннах уловлювання);  $N$  – кількість ступенів промивання;  $K$  – критерій промивання.

Критерій промивання  $K$  за своїм фізичним змістом є показником кратності розбавлення розчину в результаті промивання і визначається як співвідношення концентрації основного компонента в технологічній ванні  $C_0$  (г/дм<sup>3</sup>) до гранично допустимої концентрації цього компонента після промивання  $C_n$  (г/дм<sup>3</sup>):

$$K = C_0 / C_n.$$

**Аналіз традиційної методики визначення витрат води.** Щоб виявити причини завищеного водоспоживання, проаналізуємо деякі множники рівняння, за яким визначають годинні витрати води на промивання  $Q$ .

Значення питомого виносу розчину  $q$  залежить від багатьох факторів, таких як конфігурація і шорсткість поверхні деталей та оснастки, в'язкість технологічного розчину, тривалість стікання розчину, використання струсу або повітряного обдуву при стіканні розчину та ін. Через неможливість чіткого визначення залежності  $q$  від усіх цих факторів, питомий винос розчину може бути визначений лише експериментально, в іншому випадку його значення є лише орієнтовним.

Орієнтовний питомий винос розчинів приймають згідно з рекомендаціями ГОСТ 9.314–90, які до цього часу дублюються у навчальних посібниках з проектування гальванічних виробництв [4–6]. Питомий винос розчину приймають рівним від 0,2–0,3 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> (при обробці на підвісках, з мінімальним часом стікання 6 с) до 0,7 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> (у разі промивання після агресивних розчинів, де тривалість стікання не регламентується, тобто повинна бути мінімальною).

Тривалість стікання розчину в значній мірі впливає на питомий винос розчину. Збільшення тривалості розчину – це найпростіший спосіб зменшити питомий винос розчину, бо не потребує жодних додаткових витрат. Однак слід обмежувати тривалість промивки та стікання розчину в таких випадках:

– після технологічних операцій з агресивними розчинами, щоб зменшити контакт робітника зі шкідливими випарами;

– після травління (активації) безпосередньо перед нанесенням покриття, щоб не допустити пасивації активованої поверхні основного металу.

В літературі [1] є дані, що свідчать про можливість скоротити винос розчину втричі за рахунок збільшення тривалості витримки деталей над ваннами для стікання розчину з 4 до 16 с. За даними інших дослідників [7], експериментально визначений питомий винос розчину пластинами 21x21,4 см при тривалості стікання 10 с складає від 0,018 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> для електроліту хромування до 0,16 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> для досить густого та в'язкого електроліту полірування в суміші фосфатної та сульфатної кислот. На підставі цих даних можна побачити можливість суттєвого зменшення питомого виносу розчинів за рахунок збільшення тривалості стікання.

Зворотнім чином на орієнтовний питомий винос розчину впливає інший множник рівняння (1) – годинна продуктивність лінії  $F$ . Цей множник не враховує площу поверхні оснастки (підвісок або барабанів), що занурюється у ванну промивки і своєю поверхнею виносить розчин нарівні з поверхнею деталей. Реальне співвідношення площі поверхні деталей  $S_{дет}$  та оснастки  $S_{осн}$  може бути різним, тому для підвищення точності розрахунку було б доцільно ввести коефіцієнт, що враховує це співвідношення, і годинну продуктивність лінії приймати з його урахуванням:

$$F' = F \frac{S_{дет} + S_{осн}}{S_{дет}}$$

Вважаємо, що найбільш продуктивний шлях, направлений на збільшення точності розрахунку витрат води на промивні операції, це експериментальне визначення загального виносу розчину  $q \cdot F$  у кожній промивній ванні кожного технологічного процесу. При визначенні загального виносу розчину експериментальним шляхом вже немає потреби враховувати винос розчину поверхнею оснастки. Зрозуміло, що експериментальне визначення виносу розчину доцільне лише для сталого технологічного процесу, в якому впродовж тривалого часу обробляються однакові деталі з використанням тієї ж оснастки.

**Непроточне промивання (уловлювання).** Ванни уловлювання доцільно використовувати після технологічних операцій, в яких використовуються цінні або небезпечні компоненти, потрапляння яких в стічні води може призвести до економічних втрат або екологічних проблем.

В традиційній методиці розрахунків [4–6] використовують коефіцієнт, що враховує наявність ванн уловлювання  $a$ . Він має значення 0,4, 0,15 та 0,06 при одній, двох та трьох ваннах уловлювання відповідно. Ми не знайшли пояснення, чому саме такі значення коефіцієнту  $a$  були прийняті, тому вирішили проаналізувати ці коефіцієнти і виявили деяке протиріччя в рекомендаціях.

Значення коефіцієнтів  $a$  є слушними, якщо концентрація основного компоненту у трьох послідовно встановлених ваннах уловлювання має такі значення:

$$C_{y1} = 0,4 \cdot C_0;$$

$$C_{y2} = 0,15 \cdot C_0;$$

$$C_{y3} = 0,06 \cdot C_0.$$

В цьому разі критерії промивання відповідних ванн уловлювання дорівнюють:

$$K_{y1} = \frac{1}{0,4} = 2,5;$$

$$K_{y2} = \frac{0,4}{0,15} = 2,67 \approx 2,5;$$

$$K_{y3} = \frac{0,15}{0,06} = 2,5.$$

Протиріччя полягає у невідповідності між цими значеннями та рекомендацією [4] приймати критерій промивання у ваннах уловлювання у межах  $K_y = 5 \dots 7$ . На відміну від цієї рекомендації, автори [5] вказують на можливість досягнення концентрації основного компоненту до  $0,4 \cdot C_0$ , що знімає таке протиріччя. Але такий низький градієнт концентрації у ванні уловлювання відносно попередньої технологічної ванни або попередньої ванни уловлювання значно зменшує ефективність самого уловлювання.

Ми вважаємо, що критерій промивання для ванн уловлювання доцільно приймати у діапазоні значень  $K_y \approx 5 \dots 20$ . Щоб встановити значення критерію промивання, слід визначитись, якого максимального значення може досягати концентрація основного компоненту у  $i$ -й ванні уловлювання  $C_{yi}$ . Критеріями промивання для трьох послідовно встановлених ванн уловлювання будуть співвідношення:

$$K_{y1} = C_0 / C_{y1}, \quad K_{y2} = C_{y1} / C_{y2}, \quad K_{y3} = C_{y2} / C_{y3},$$

а відповідні коефіцієнти  $a$  повинні визначатися як:

$$a_i = C_{yi} / C_0.$$

**Врахування зміни концентрації у промивній ванні.** Як було показано в статті [8], визначення витрат води на промивання за традиційною методикою має досить велику відносну похибку, пов'язану з тим, що така методика не враховує зміну концентрації компонентів у ванні проточної промивки. В цій роботі [8] було запропоновано формулу, яка від цієї похибки позбавляє:

$$Q' = \frac{C_0 \cdot q \cdot F}{C_{II} - \frac{C_0 \cdot q \cdot F \cdot t_p}{120 \cdot V}} \quad (2)$$

де  $t_p$  – такт роботи лінії, хв.;  $V$  – об'єм промивної ванни, дм<sup>3</sup>.

Якщо для визначення витрат води користуватись цією формулою, а загальний винос розчину  $q \cdot F$  визначати експериментально, то точність розрахунків суттєво підвищиться.

Однак, не слід забувати про можливість нестабільного водопостачання (зміни тиску у водопроводі), тому згідно з рекомендаціями С.С.Виноградова [1], на практиці не бажано допускати гранично допустимої концентрації компонентів, тому розраховані витрати води слід збільшити на 10–20 %.

У навчальних посібниках з проектування

гальванічних дільниць [4–5] зазначається, що при витратах води менших, ніж  $50 \text{ дм}^3/\text{год.}$ , і відсутності засобів, що забезпечують стабільність подачі води, мінімальні витрати води слід прийняти рівними  $50 \text{ дм}^3/\text{год.}$  Ми вважаємо таке рішення надзвичайно затратним і в умовах високих цін на воду неприйнятним. Доцільніше організувати роботу системи промивань в періодично непроточному режимі.

#### Періодично непроточний режим промивання.

Цей режим використовується, як правило, для дрібносерійного виробництва з великими інтервалами часу між промиваннями, а також при малих нерегульованих витратах води (менше  $50 \text{ дм}^3/\text{год.}$ ). При використанні періодично непроточного режиму промивання (див. рис. 1) після технологічної ванни  $T$  усі промивні ванни працюють у непроточному режимі (як ванни уловлювання  $U_1$ ,  $U_2$  та  $U_3$ ) до тих пір, доки концентрація основного компоненту в останній ванні уловлювання не досягне гранично допустимої концентрації. Після цього вміст першої ванни уловлювання зливають у допоміжну ванну, звідки розчин частково використовується для поповнення технологічної ванни  $T$ , а решта підлягає упарюванню, регенерації або знешкодженню. Усі ванни уловлювання, крім останньої, заповнюються розчином з наступної ванни уловлювання (розчином з ванни  $U_2$  заповнюють ванну  $U_1$ , розчином з ванни  $U_3$  заповнюють ванну  $U_2$ ), а остання ванна уловлювання  $U_3$  заповнюється чистою водою.

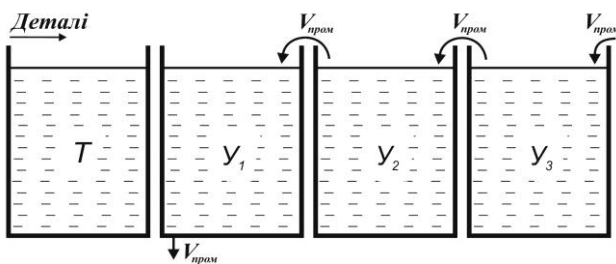


Рис. 1 – Схема періодично непроточного режиму промивання

Організація періодично непроточної схеми промивання дозволяє отримати крім екологічного ще й економічний ефект, який полягає у збереженні хімікатів, скороченні витрат води на промивання деталей, скороченні виробничих площ, устаткування й витрат на знешкодження стічних вод, зменшенні штрафів за забруднення навколишнього середовища.

Використання періодично непроточного режиму роботи промивних ванн може здійснюватись не тільки постійно, але й тимчасово на початковому етапі використання проточних ванн. Від початку роботи дільниці, коли всі ванни промивань заповнені чистою водою, і до моменту наближення до гранично допустимої концентрації компонентів в останній ванні багатоступеневого промивання припиняють подачу і злив промивної води з ванн проточних промивань. Тривалість цього періоду може бути розрахована або визначена експрес-аналізом розчину в останній ванні уловлювання.

Переваги періодично непроточного режиму промивання:

– цей спосіб навіть у порівнянні з протиструминою системою промивання дозволяє скоротити витрати води на 30–50 %;

– немає необхідності у використанні витратомірів, необхідно лише скласти графік зміни розчинів у ваннах уловлювання та дотримуватися його.

Для визначення витрат води при періодично непроточному режимі роботи ванн створено алгоритм та програму розрахунку, побудованого з використанням рівнянь матеріального балансу промивних ванн.

При заданих вихідних даних програма дозволяє визначити:

– кількість промивань, після яких концентрація компоненту досягне заданої (гранично припустимої) при використанні від 1 до 5 ванн уловлювання;

– необхідну кількість ванн уловлювання;

– порівняти концентрації компоненту у кожній з ванн уловлювання;

– об'єм та концентрацію (по основному компоненту) розчину, що має бути відправлений на переробку;

– масу основного компоненту в цьому розчині;

– масу компоненту, що потрапить в стічні води.

При обраній кількості ванн уловлювання програма видає рекомендації щодо періодичності зливу розчину на переробку.

**Внесення змін у схеми промивань.** В технологічних схемах процесів нанесення гальванічних покриттів традиційно використовуються деякі схеми промивань, які не є оптимальними з економічної точки зору. В табл. 1 представлено рекомендації, які сприяють зменшенню витрат промивної води або енергоносіїв.

**Висновки.** Аналіз традиційної методики розрахунку витрат води на промивання виявив:

– однією з причин надмірного споживання води є завищені значення питомого виносу розчину поверхнею деталей;

– рекомендація щодо збільшення мінімальної тривалості стікання розчину дозволить суттєво зменшити витрати води;

– годинну продуктивність лінії слід визначати з урахуванням площі поверхні оснастки;

– для досягнення високої точності розрахунків необхідно експериментально визначати загальний винос розчину поверхнею деталей для кожної ванни промивання;

– значення критерію промивання ванн уловлювання доцільно приймати у межах  $K_y \approx 5 \dots 20$ ;

– коефіцієнти  $a$ , що враховують наявність ванн уловлювання, не є сталими величинами, а повинні визначатись в залежності від критеріїв промивання відповідних ванн уловлювання за формулою  $a_i = C_{y_i} / C_0$ ;

– витрати промивної води слід визначати за формулою (2), що враховує зміну концентрації основного компоненту у відповідній ванні промивання;

– від рекомендації щодо встановлення мінімальної витрати води на рівні  $50 \text{ дм}^3/\text{год.}$  слід відмовитись, а у відповідних випадках рекомендувати ви-

користання періодично непроточного режиму промивання;

– рекомендувати внесення змін у технологічних

схемах промивання, наведених у табл. 1, для зменшення витрат промивної води та енергоносіїв.

Таблиця 1 – Рекомендації щодо змін до традиційних схем промивань

Традиційна схема промивання	Рекомендовані зміни
Гаряче (тепле) + холодне промивання (між останнім знежиренням та активацією/травленням).	
При розрахунку витрати води рівномірно розподіляють між гарячим та холодним промиваннями (критерій промивання $K_{\text{гар}} = K_{\text{хол}}$ )	Через значну різницю у собівартості гарячої та холодної води слід перерозподілити витрати так, щоб зменшити витрати гарячої води за рахунок збільшення холодної ( $K_{\text{гар}} < K_{\text{хол}}$ )
Холодне + гаряче промивання (перед сушкою деталей).	
При розрахунку витрати води рівномірно розподіляють між гарячим та холодним промиваннями ( $K_{\text{гар}} = K_{\text{хол}}$ )	Витрати води розраховувати таким чином, щоб досягти гранично допустимої концентрації $C_n$ вже після холодного промивання. Тоді гаряче промивання буде використовуватись тільки для нагріву деталей перед сушкою, воно буде непроточним. Витрати на підтримання температури залишаться, але на нагрів проточної води витрат не буде.
Уловлювання благородних та інших цінних металів	
Рекомендується 2–3 ванни уловлювання, при цьому критерій промивання приймають в межах $K = 5 \dots 7$	Концентрація іонів благородного металу в останній ванні уловлювання не повинна перевищувати гранично допустиму концентрацію ( $C_n$ ). Від кількості ванн уловлювання буде залежати періодичність зливу розчину з першої ванни уловлювання на переробку та концентрація цього розчину. Критерій промивання у кожній з ванн уловлювання визначається як $K_i = \sqrt[n]{K}$ , де $n$ – кількість ванн уловлювання; $K = C_0 / C_n$
Проточне промивання зі значною витратою води ( $Q > 100 \text{ дм}^3/\text{год.}$ )	
Рекомендується використовувати струминний або комбінований метод промивання, що зменшить витрати на 30–50 %.	1) поєднанням струминного та заглибного промивання можна досягти ще більшої економії води; 2) якщо розмір промивної ванни дозволяє розділити її навпіл, щоб з одноступеневого промивання зробити двоступеневе протиструминне, витрати води зменшаться в десятки разів.
Проточне промивання з незначною витратою води ( $Q < 50 \text{ дм}^3/\text{год.}$ )	
Рекомендується прийняти $Q = 50 \text{ дм}^3/\text{год.}$	Використовувати безстічний або періодично непроточний режим промивання

#### Список літератури

1. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. М., 1998.
2. Домрачев Р. А. Разработка материальных балансов гальванических производств и мер по снижению их материалоемкости и экологической опасности: дисс. канд. техн. наук. Киров, 2004.
3. Гинберг А. М., Будрейко Е. Н. Малоотходные и ресурсосберегающие технологии в гальванотехнике. Материалы семинара. М., 1988. С. 17.
4. Якименко Г. Я., Харченко Е. П. Алгоритми і програми розрахунків в технічній електрохімії. Ч. 1. Гальванічні виробництва, Харків: НТУ «ХПІ», 2002.
5. Донченко М. І., Фроленкова С. В. Екологічна безпека гальванотехніки. Ч.1. Стічні води. Механічна та сорбційна очистка. К.: НТУУ «КПІ», 2016. 202 с.
6. Султанова В. И., Бородкина В. А. Проектирование гальванических производств. Ангарск: АГТА, 2007.
7. Suss M. Bestimmung elektrolyt spezifischer Ausschleppverluste. Galvanotechnik. 1992. V. 83, № 2. S. 462.
8. Лещенко С. А., Герасимова В. Н. Рационализация промывки в гальванических производствах. Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПІ»: збірник наукових праць. Темат. вип. Хімія, хімічна технологія та екологія. Харків: НТУ «ХПІ». 2005. № 15. С. 95–98.

#### References (transliterated)

1. Vinogradov S. S. Ekologicheski bezopasnoe gal'vanicheskoe proizvodstvo [Ecologically safe galvanic production], M., 1998.
2. Domrachev R. A. Razrabotka material'nykh balansov gal'vanicheskikh proizvodstv i mer po snizheniyu ikh materialoemkosti i ekologicheskoy opasnosti: Diss. kand. tekhn. nauk [The de-

- velopment of material balances of galvanic production and measures to reduce their material consumption and environmental hazards. Candidate eng. sci. diss. (Ph. D.)]. Kirov, 2004.
3. Ginberg A. M., Budreyko E. N. Malootkhodnye i resursosberegayushchie tekhnologii v gal'vanotekhnike [Low-waste and resource-saving technologies in electroplating]. Materialy seminarov [Workshop materials]. M., 1988. S. 17.
  4. Yakymenko H. Ya., Kharchenko E. P. Alhorytmy i prohramy rozrakhunkiv v tekhnichnii elektrokhemii. Ch. 1. Halvanichni vyrobnytstva [Algorithms and programs of calculations in technical electrochemistry. Part 1. Galvanic production], Kharkiv: NTU «KhPI». 2002.
  5. Donchenko M. I., Frolenkova S. V. Ekolohichna bezpeka halvanotekhniki. Chastyna 1. Stichni vody. Mekhanichna ta sorbtssiina ochystka [Ecological safety of electroplating. Part 1. Sewage. Mechanical and sorption cleaning]. K.: NTUU «KPI», 2016. 202 s.
  6. Sultanova V. I., Borodkina V. A. Proektirovanie gal'vanicheskikh proizvodstv [Design of electroplating industry]. Angarsk: AGTA, 2007.
  7. Suss M. Bestimmung elektrolyt spezifischer Ausschleppverluste. Galvanotechnik. 1992, V. 83, № 2. S. 462.
  8. Leshchenko S. A., Gerasimova V. N. Ratsionalizatsiya promyvki v gal'vanicheskikh proizvodstvakh [Rationalization of washing in electroplating]. Visnik Nats. tekhn. un-tu «Khark. politekhn. in-t»: Zbimik naukovikh prats'. Tematichnyi vipusk «Khimiya, khimichna tekhnologiya ta ekologiya» [Bulletin of the National Technical University «KhPI»: a collection of scientific papers. Thematic issue: Chemistry, chemical technology and ecology]. Kharkiv: NTU «KhPI». 2005. № 15. С. 95–98.

Надійшла (received) 01.11.2018

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Лещенко Сергій Анатолійович (Лещенко Сергей Анатольевич, Leshchenko Serhii Anatoliiovych)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор, Харків, Україна, e-mail: tnr.khpi@gmail.com

**Артеменко Валентина Мефодіївна (Артеменко Валентина Мефодиевна, Artemenko Vaventyana Mevodiiivna)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент, Харків, Україна, e-mail: tnr.khpi@gmail.com

**Дерибо Світлана Германівна (Дерибо Светлана Германовна, Deribo Svitlana Hermanivna)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент, Харків, Україна, e-mail: sgd2408@gmail.com

**Смірнова Ольга Леонідівна (Смирнова Ольга Леонидовна, Smirnova Olha Leonidivna)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент, Харків, Україна, e-mail: oleleo1970@gmail.com

**Лучник Ганна Сергіївна (Лучник Анна Сергеевна, Luchnik Hanna Serhiivna)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент, Харків, Україна, e-mail: luchnik.anna@gmail.com

**Загородніх Наталія Володимирівна (Загородних Наталья Владимировна, Zagorodnikh Nataliia Volodymyrivna)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент, Харків, Україна, e-mail: tzl@malyshev.kharkov.ua



*О. Л. МАТРУНЧИК, С. Г. ДЕРИБО, В. Б. БАЙРАЧНИЙ, Т. О. ПОДУШКА*

### **АНОДНІ ПРОЦЕСИ В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДУ**

Метансульфокислоту отримують хімічним і електрохімічним методами. Хімічний метод добре вивчений і найбільш освоєний промисловістю. Електрохімічний метод не доведений до практичної реалізації, хоча і дозволяє отримувати цілий спектр органічних сполук сірки високої чистоти. Застосування електрохімічного методу окислення диметилсульфоксиду дозволяє керувати процесом. Параметрами керування є: потенціал аноду, каталітична активність матеріалу аноду, температура електроліту, промотуючі добавки в електроліті. Встановлено, що електрохімічне окислення диметилсульфоксиду до метансульфонової кислоти перебігає через стадію утворення диметилсульфону. Електродні процеси досліджували методом вольтамперометрії. Отримані вольтамперні залежності дозволили обґрунтувати параметри проведення електрохімічного синтезу. Гранична густина струму в області напівхвилі на циклічних вольтамперних залежностях залежить від концентрації диметилсульфоксиду. Ця напівхвиля виявлена в області потенціалів 1,5...1,7 В та відповідає окисленню  $S^{4+} \rightarrow S^{6+}$ . На першій ступені диметилсульфоксид окислюється до диметилсульфону, на другій диметилсульфон до метансульфонової кислоти. Окислення диметилсульфоксиду в диметилсульфон відбувається за участю кисень-радикальної частки. Утворення метансульфонової кислоти пов'язане з електрохімічним синтезом пероксиду водню. В утворенні метансульфонової кислоти беруть участь перексо частки радикального характеру, генеровані на поверхні платинового аноду. Встановлено, що збільшення концентрації диметилсульфоксиду більше за 4...5 моль·дм<sup>-3</sup> не призводить до збільшення робочої густини струму. Електрохімічний синтез диметилсульфону і метансульфонової кислоти проводили в діафрагменному електролізері при використанні платинового аноду. Анодна та катодна камери були розділені діафрагмою на основі полівінілхлориду. Концентрація диметилсульфоксиду при електрохімічному синтезі становила 4 моль·дм<sup>-3</sup> в фоні з концентрацією 0,2 моль·дм<sup>-3</sup>. Область потенціалів та відповідні їй густини струму були обрані аналізом вольтамперних залежностей та становили 350 та 800 А·м<sup>-2</sup>. Продукти електроокислення аналізували методом ІЧ-спектроскопії.

**Ключові слова:** диметилсульфоксид, диметилсульфон, метансульфонова кислота, анодні процеси, електрохімічний синтез, мембранний електроліз.

*О. Л. МАТРУНЧИК, С. Г. ДЕРИБО, В. Б. БАЙРАЧНИЙ, Т. О. ПОДУШКА*

### **АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА**

Метансульфокислоту получают химическим и электрохимическим методами. Химический метод хорошо изучен и наиболее освоённый промышленностью. Электрохимический метод не доведен до практической реализации, хотя и позволяет получать целый спектр органических соединений серы высокой чистоты. Применение электрохимического метода окисления диметилсульфоксида позволяет управлять процессом. Параметрами управления являются: потенциал анода, каталитическая активность материала анода, температура электролита, промотирующие добавки в электролите. Установлено, что электрохимическое окисление диметилсульфоксида в метансульфоновою кислоту протекает через стадию образования диметилсульфона. Электродные процессы исследовали методом вольтамперометрии. Полученные вольтамперные зависимости позволили обосновать параметры проведения электрохимического синтеза. Предельная плотность тока в области полуволны на циклических вольтамперных зависимостях зависит от концентрации диметилсульфоксида. Эта полуволна обнаружена в области потенциалов 1,5...1,7 В и соответствует окислению  $S^{4+} \rightarrow S^{6+}$ . На первой ступени диметилсульфоксид окисляется до диметилсульфона, на второй диметилсульфон в метансульфоновою кислоту. Окисление диметилсульфоксида в диметилсульфон происходит с участием кислород-радикальной частицы. Образование метансульфоновою кислоты связано с электрохимическим синтезом пероксида водорода. В образовании метансульфоновою кислоты участвуют перексо частицы радикального характера, генерируемые на поверхности платинового анода. Установлено, что увеличение концентрации диметилсульфоксида более 4...5 моль·дм<sup>-3</sup> не приводит к увеличению рабочей плотности тока. Электрохимический синтез диметилсульфона и метансульфоновою кислоты проводили в диафрагменном электролизере при использовании платинового анода. Анодная и катодная камеры были разделены диафрагмой на основе поливинилхлорида. Концентрация диметилсульфоксида при электрохимическом синтезе составила 4 моль·дм<sup>-3</sup> в фоне с концентрацией 0,2 моль·дм<sup>-3</sup>. Область потенциалов и соответствующие ей плотности тока были выбраны анализом вольтамперных зависимостей и составили 350 и 800 А·м<sup>-2</sup>. Продукты электроокисления анализировали методом ИК-спектроскопии.

**Ключевые слова:** диметилсульфоксид, диметилсульфон, метансульфоновая кислота, анодные процессы, электрохимический синтез, мембранный электролиз.

*О. Л. МАТРУНЧИК, С. Г. ДЕРИБО, В. Б. БАЙРАЧНИЙ, Т. О. ПОДУШКА*

### **ANODIC PROCESSES IN DIMETHYL SULFOXIDE WATER SOLUTION**

Methanesulfonic acid is produced by chemical and electrochemical methods. The chemical method is well studied and most implemented in industry. The electrochemical method has not gotten practical implementation, although it allows to produce a whole range of organic sulfur compounds. The application of the electrochemical method of dimethyl sulfoxide oxidation allows to control the process. Control parameters are: the potential of the anode, the catalytic activity of the anode material, the temperature of the electrolyte, the promoting additives in the electrolyte. It is established that the electrochemical oxidation of dimethyl sulfoxide to methanesulfonic acid proceeds through the stage of formation of dimethyl sulfone. Electrode processes were investigated by voltammetry. The obtained current-voltage dependences allowed to substantiate the parameters of the electrochemical synthesis. The limiting current density in the half-wave region on cyclic current-voltage dependencies depends on the concentration of dimethyl sulfoxide. This half-wave is found in the potential range of 1.5...1.7 V and corresponds to the oxidation of  $S^{4+} \rightarrow S^{6+}$ . In the first stage, dimethyl sulfoxide is oxidized to dimethyl sulfone, to the second dimethyl sulfone in methanesulfonic acid. The oxidation of dimethyl sulfoxide to dimethyl sulfone occurs with the participation of an oxygen-radical particle. The formation of methanesulfonic acid is associated with the electrochemical synthesis of hydrogen peroxide. Peroxo particles of a radical nature, generated on the surface of a platinum anode, participate in the formation of methanesulfonic acid. It has been established that an increase in dimethyl sulfoxide concentration of more than 4...5 mol·dm<sup>-3</sup> does not lead to an increase in the operating current density. Electrochemical synthesis of dimethyl sulfone and methanesulfonic acid was carried out in a diaphragm electrolyzer using a platinum anode. The anode and cathode chambers were separated by a diaphragm based on polyvinyl chloride. The concentration of dimethyl sulfoxide in electrochemical synthesis was 4 mol·dm<sup>-3</sup> in the background with a concentration of 0.2 mol·dm<sup>-3</sup>. The region of potentials and the corresponding current densities were chosen by analyzing the current-voltage dependences and amounted to 350 and 800 А·м<sup>-2</sup>. Electro-oxidation products were analyzed by IR spectroscopy.

**Keywords:** dimethylsulfoxide, dimethylsulfone, methanesulfonic acid, anodic processes, electrochemical synthesis, membrane electrolysis.

**Вступ.** Метансульфонова кислота (МСК) – сильна органічна кислота, застосовується в якості каталізатора реакцій нітрування, етерифікації, алкілування, полімеризації олефінів [1], а також використовується для приготування електролітів, в хімічній, електронній та радіотехнічній галузях промисловості [2] і при отриманні фармацевтичних препаратів [3].

МСК одержують хімічним і електрохімічним методами. Хімічний метод добре вивчений і найбільш освоєний промисловістю. Електрохімічний метод не доведений до практичної реалізації, хоча і дозволяє отримувати цілий спектр органічних сполук сірки високої чистоти. Що і становить актуальність розробки електрохімічної технології МСК. На даний момент відомо отримання МСК з диметилсульфоксиду (ДМСО) і диметилсульфону (ДМС), які є відходами при знесірченні нафти [4, 5].

**Методика експерименту.** Електродні процеси, при електрохімічному синтезі МСК досліджувалися методом вольтамперометрії з використанням потенціостата Р-45Х. Кінетику анодного процесу досліджували на аноді з гладкої платини з робочою площею поверхні 1,2 см<sup>2</sup>. В якості фонових електролітів використовували водний розчин 0,2 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Досліджувався вплив концентрації ДМСО в діапазоні 0,5...4,0 моль·дм<sup>-3</sup> на кінетику анодного процесу. Також, досліджувався вплив ДМС при концентрації 0,5...1,5 моль·дм<sup>-3</sup> на кінетику анодного процесу. Температура досліджень 288...363 К [6 – 8].

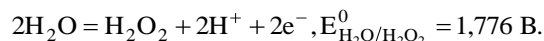
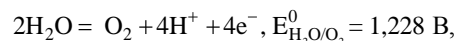
Електрохімічний синтез МСК проводили в діафрагмовому електролізері з струмовим навантаженням до 15 А при 353...363 К. Робочі анодні густини струму 150...850 А·м<sup>-2</sup>. Матеріал аноду – платина, матеріал катода – 12Х18Н10Т.

Отримані, в результаті анодного синтезу, розчини очищали від сульфатів дією гідроксиду барію. Виділення МСК виконували шляхом охолодження розчинів до випадання МСК в осад при температурі нижче 291 К. Продукти електроокислення аналізували методом ІЧ-спектроскопії з використанням ІЧ Фур'є спектрометра Agilent Cary 630 FTIR [4, 9].

**Результати та їх обговорення.** Застосування електрохімічного методу синтезу МСК дозволяє керувати процесом окислення ДМСО. Параметрами керування є: потенціал аноду, каталітична активність матеріалу аноду, температура електроліту, промотуючі та інгібуючі добавки в електроліт.

Водні розчини ДМСО володіють низькою питомою провідністю. В якості фонових електролітів був використаний водний розчин 0,2 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Розбавлені розчини сірчаної кислоти мають високу стабільність в досліджуваному діапазоні анодних потенціалів і не взаємодіють з ДМСО та продуктами його окислення. Сульфат іони в такому розчині не піддаються окисленню. Механізм кисневої реакції на платиновому аноді в розчинах сірчаної кислоти добре досліджений [10, 11].

У водному розчині, що містить 0,2 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, на платиновому аноді, можливе протікання процесів за таких реакцій:



При додаванні ДМСО в фоновий електроліт було виявлено появу напівхвилі на циклічних вольтамперних залежностях в області потенціалів 1,5...1,7 В (рис 1). Ця область потенціалів, також, відповідає окисленню S<sup>4+</sup> → S<sup>6+</sup> [10]. Електрохімічне окислення ДМСО до ДМС, в області потенціалів 1,5...1,7 В, суміщене з виділенням кисню.

Відомо, що ДМСО окислюється ступінчато [11, 12]. На першому ступені (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO окислюється до (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, а на другому (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> окислюється до CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H.

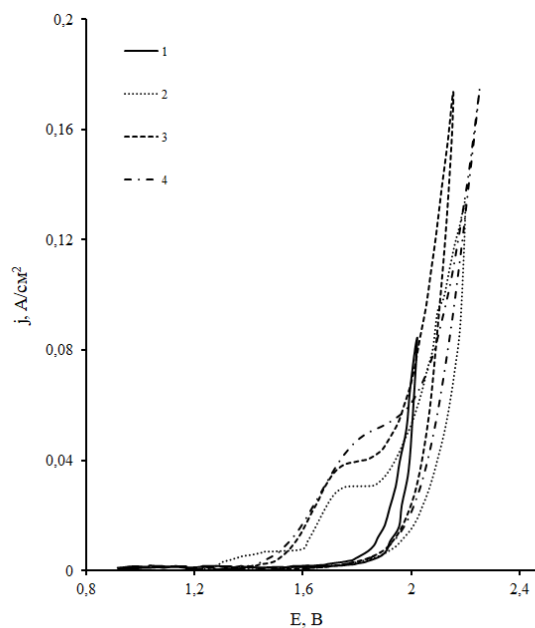


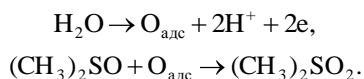
Рис. 1 – Циклічні вольтамперні залежності на платиновому аноді в 0,2 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> без добавки (1) і з добавкою ДМСО (моль·дм<sup>-3</sup>): 2–1, 3–3, 4–4.

Електроліз в діафрагмовому електролізері при анодних потенціалах 1,5...1,7 В показав наявність ДМС в розчинах після електролізу. Наявність ДМС підтверджено результатами аналізу ІЧ-спектроскопії. На ІЧ спектрах були виявлені характерні смуги поглинання, відповідні O=S=O групі в області частот 1420–1000 см<sup>-1</sup> і S=O групі в області частот 1225–980 см<sup>-1</sup>.

В роботі [4], при дослідженні окислення ДМС на платиновому електроді, в області 1,5...1,7 В підйом струму не був зафіксований. Наступний підйом струму почався при потенціалах більш позитивних за 1,85 В і відповідав окисленню ДМС в МСК. Тому був зроблений висновок, що в області потенціалів 1,5...1,7 В на платиновому аноді відбувається окислення ДМСО в ДМС.

Окислення ДМСО в ДМС відбувається на поверхні платинового аноду, в умовах, коли суміщенням процесом є виділення кисню, а потенціал утворення перекисних сполук ще не досягнуто. Анодне утворення кисню відбувається через проміжну стадію утво-

рення кисень-радикальної частки. Ця частка і бере участь в окисленні ДМСО в ДМС:



Значна різниця струмів прямого і зворотного ходу в області потенціалів 1,6...1,8 В вказує на адсорбцію ДМСО на поверхні платиного анода. І підтверджує гіпотезу про участь молекули ДМСО в анодному процесі.

Граничний струм напівхвилі окислення ДМСО в ДМС залежить від концентрації ДМСО (рис. 2). Зіставлення виходу за струмом зі значенням граничного струму дозволило вибрати концентрацію 3 моль·дм<sup>-3</sup> ДМСО, як найбільш доцільну, при проведенні електрохімічного синтезу МСК.

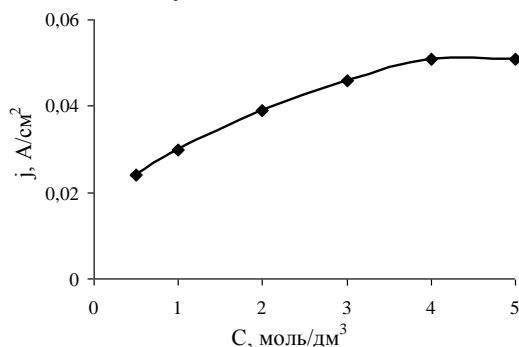
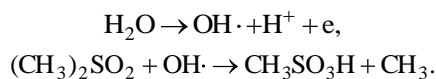


Рис. 2 – Залежність граничної анодної густини струму напівхвилі анодної вольтамперної залежності від концентрації ДМСО в фоновому електроліті.

Після ділянки граничної густини струму окислення ДМСО в ДМС на вольтамперних залежностях (рис. 1) відбувається підйом струму при потенціалах 1,87...1,89 В, що відповідає окисленню ДМС в МСК.

Виділення кисню з водного розчину 0,2 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> протікає з високим перенапруженням (рис. 1, кр. 1). В області потенціалів вище 1,8 В, коли на поверхні платиного анода, відбувається утворення перекисних сполук [10]. Наявність перекисних сполук на поверхні платиного аноду бере участь в утворенні МСК в результаті реакції заміщення:



Наявність органічних сполук сірки в складі прианодного шару і їх участь в анодному процесі при потенціалах аноду вище 1,8 В підтверджується зсувом анодних потенціалів в позитивну область при додаванні ДМСО в розчин 0,2 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Найбільший зсув відзначений при додаванні 1 моль·дм<sup>-3</sup> ДМСО. Збільшення концентрації ДМСО до 3 моль·дм<sup>-3</sup> знижує анодний потенціал завдяки зниженню енергетичних витрат при електрохімічній десорбції МСК з поверхні платиного анода в порівнянні з поєднаною реакцією утворення пероксиду водню шляхом рекомбінації OH· радикалів.

Збільшення потенціалу платиного анода вище 2,1...2,2 В призводить до витіснення молекул води з поверхні аноду та перебігу реакцій за механізмами Кольбе, Гофера-Места, анодного заміщення і приєд-

нання [10, 11]. Тому ця область потенціалів не розглядалася при визначенні робочих параметрів електрохімічного синтезу ДМС і МСК.

З аналізу вольтамперних залежностей були обрані дві області потенціалів і відповідні їм густини струму для проведення електрохімічного синтезу в діфрагментному електролізері, які дозволяли керувати процесом окислення ДМСО. Єдиним продуктом анодного процесу, при проведенні електролізу в фоновому електроліті з добавкою 3 моль·дм<sup>-3</sup> ДМСО, при щільності струму 350 А·м<sup>-2</sup> був ДМС з виходом за струмом 37 %.

При електролізі з щільністю струму 800 А·м<sup>-2</sup> була отримана МСК з виходом за струмом 64 %. Ефективність електрохімічного синтезу МСК підвищувалася з ростом температури електролізу. Зростання температури електроліту сприяло зниженню питомої витрати електроенергії.

МСК виділяли при охолодженні електроліту до 278...291 К. МСК випадав в осад у вигляді безбарвних гольчатих кристалів, які відділяли від маточного розчину фільтруванням, з наступним промиванням дистильованою водою при температурі не вище 278 К. Маточний розчин, після донасищення по ДМСО, відправляли на наступний цикл електролізу.

Кристали МСК зневоднювали в ексикаторі над поверхнею концентрованої сульфатної кислоти. Очищені кристали аналізували методом ІЧ спектроскопії. На ІЧ спектрах були виявлені характерні смуги поглинання, відповідні O=S=O групі в області частот 1030–1092 см<sup>-1</sup> і OH<sup>-</sup> групи в області частот 2942–3031 см<sup>-1</sup>.

**Висновки.** Показана можливість електрохімічного синтезу ДМС і МСК з водних розчинів ДМСО. В області потенціалів 1,5...1,7 В на платиновому аноді відбувається окислення ДМСО в ДМС. При потенціалах вище 1,87...1,89 В відбувається окислення ДМС в МСК.

Запропоновано стадійність процесів при електролізі водних розчинів ДМСО. Утворення МСК суміщено з електрохімічним синтезом пероксиду водню. В утворенні МСК беруть участь кисеньвмісні частки радикального характеру, генеровані на поверхні платиного аноду.

Встановлено, що при використанні платиного анода, при густині струму 100...250 А·м<sup>-2</sup> єдиним продуктом анодного процесу був ДМС з виходом за струмом 37 %, при густині струму 600...800 А·м<sup>-2</sup> була отримана МСК з виходом за струмом 64 %.

#### Список літератури

1. Kulkarni P. Methane Sulphonic Acid is Green Catalyst in Organic Synthesis. / P. Kulkarni. *Oriental journal of chemistry*. 2015. vol. 31. pp. 447–451.
2. Walsh F. C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid. / F. C. Walsh, C. Ponce de León. *Surface and Coatings Technology*. 2014. vol. 259. pp. 676–697.
3. Gernon M. D. Environmental benefits of methanesulfonic acid. Comparative properties and advantages. / M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney. *Green Chem*. 1999. vol. 1. pp. 127–140.
4. Ахмедов М. А. Электрохимический синтез метансульфокислоты из водных растворов диметилсульфона. / М. А. Ахмедов,

- Ш. Ш. Хидиров, М. Ю. Капарова, Х. С. Хибиев. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 100–106.
5. Матрунчик О. Л. Разработка технологических показателей электрохимического синтеза метансульфоновой кислоты. / О. Л. Матрунчик, Г. Г. Тульский, С. А. Лещенко, А. Г. Тульская, Е. С. Рутковская. *Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы докладов Международной научно-технической конференции*. Минск: БГТУ, 2017. С. 321–325.
  6. Білоус Т. А. Обгрунтування складу електроліту для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти. / Т. А. Білоус, Г. Г. Тульський, О. Л. Матрунчик. *Вісник Нац. техн. ун-ту «Харк. політехн. ін-т». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. Харків: НТУ «ХПІ», 2017. № 49 (1270). С. 10–14.
  7. Bilous T. A. The choice of anode material for the electrochemical synthesis of peroxyacetic acid. / T. A. Bilous, A. G. Tulskaaya, O. L. Matrunchyk. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: Monograph*. Kyiv.: KNUTD, 2017. pp. 230–234.
  8. Білоус Т. А. Обгрунтування вибору робочих концентрацій оцтової кислоти для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти. Т. А. Білоус, Г. Г. Тульський, А. М. Корогодська, М. О. Подустов. *Вісник Нац. техн. ун-ту «Харк. політехн. ін-т». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. Харків: НТУ «ХПІ». 2017. № 48 (1269). С. 24–28.
  9. Тарасевич Б. Н. *ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы*. / Б. Н. Тарасевич. Москва. 2012.
  10. Дамаскин Б. В. *Электродные процессы в растворах органических соединений*. / Б. В. Дамаскин, Л. Н. Некрасов, О. А. Петрий, Б. И. Подловченко, Е. В. Стенина, Н. В. Федорович. Москва: Изд-во МГУ, 1985. 312 с.
  11. Sharon D. Oxidation of Dimethyl Sulfoxide Solutions by Electrochemical Reduction of Oxygen. / D. Sharon, M. Afri, M. Noked, A. Garsuch, A. A. Frimer, D. Aurbach. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. vol. 4. pp. 3115–3119.
  12. Wasmus S. Electro-oxidation and reduction of dimethylsulfoxide and sulfolane in aqueous acid solution an on-line MS study. / S. Wasmus, W. Vielstich. *Electrochimica Acta*. 1993. vol. 38. pp. 175–183.
  4. Akhmedov M. A. Electrochemical synthesis of methanesulfonic acid from aqueous solutions of dimethyl sulfone. / M. A. Akhmedov, Sh. Sh. Khidirov, M. Yu. Koparova, Kh. S. Khibiev. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016, vol. 59, no 12, P. 100–106.
  5. Matrunchyk O. L. Razrabotka tekhnologicheskikh pokazatelej ehlektrohimiicheskogo sinteza metansul'fonovoy kisloty [Development of technological indices of electrochemical synthesis of methanesulphonic acid]. / O. L. Matrunchyk, G. G. Tulsky, S. A. Leshchenko, A. G. Tulskaaya, K. S. Rutkovskaya. *Proceedings of the Modern Electrochemical Technologies and Equipment*. Minsk: BGTU, pp. 321–325.
  6. Bilous T. A. Obgruntuvannya skladu elektrolitu dlya elektrokhimichnoho syntezu peroksyotstovoyi kysloty. [Justification of the electrolyte composition for the electrochemical synthesis of peroxyacetic acid] / T. A. Bilous, G. G. Tulsky, O. L. Matrunchyk. *Vestnik Nats. tekhn. un-ta "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2017, no 49 (1270), pp. 10–14.
  7. Bilous T. A. The choice of anode material for the electrochemical synthesis of peroxyacetic acid. / T. A. Bilous, A. G. Tulskaaya, O. L. Matrunchyk. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: Monograph*. Kyiv.: KNUTD, 2017, pp. 230–234.
  8. Bilous T. A. Obgruntuvannya vyboru robochoykh kontsentratsii otstovoi kysloty dlia elektrokhimichnoho syntezu peroksyotstovoi kysloty [Justification of the choice of working concentrations of acetic acid for the electrochemical synthesis of peroxyacetic acid]. / T. A. Bilous, G. G. Tulsky, A. M. Korohodska, M. O. Podustov. *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2017, no 48 (1269), pp. 24–28.
  9. Tarasevich B. N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenij. Spravochnye materialy* [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials]. / B. N. Tarasevich. Moscow: MHU, 2012.
  10. Damaskin B. V. *Elektrodnye processy v rastvorah organicheskikh soedinenij* [Electrode processes in solutions of organic compounds]. / B. V. Damaskin, L. N. Nekrasov, O. A. Petrij, B. I. Podlovchenko, E. V. Stenina, N. V. Fedorovich. Moscow, 1985, pp. 312.
  11. Sharon D. Oxidation of Dimethyl Sulfoxide Solutions by Electrochemical Reduction of Oxygen. / D. Sharon, M. Afri, M. Noked, A. Garsuch, A. A. Frimer, D. Aurbach. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, vol. 4, pp. 3115–3119.
  12. Wasmus S. Electro-oxidation and reduction of dimethylsulfoxide and sulfolane in aqueous acid solution an on-line MS study. / S. Wasmus, W. Vielstich. *Electrochimica Acta*. 1993, vol. 38, pp. 175–183.

## References (transliterated)

Надійшла (received) 22.10.2018

## Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Матрунчик Ольга Леонідівна (Matrunchyk Olga Leonidivna)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5408-7581>, e-mail: [olenka12578@gmail.com](mailto:olenka12578@gmail.com)

**Дерибо Світлана Германівна (Deribo Svetlana Germanivna)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1790-9857>, e-mail: [sgd2408@gmail.com](mailto:sgd2408@gmail.com)

**Байрачний Володимир Борисович (Bairachniy Volodimir Borisovich)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри хімічної техніки та промислової екології; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8397-3489>, e-mail: [bairachniyvb@gmail.com](mailto:bairachniyvb@gmail.com)

**Подушка Тимофій Олександрович (Podushka Timofie Oleksandrovich)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8397-9251>, e-mail: [arakavak@gmail.com](mailto:arakavak@gmail.com)

*О. Г. КАРАНДАШОВ, В. Л. АВРАМЕНКО, Л. П. ПІДГОРНА, В. В. ДЕГТЯРЬ*

### **РОЗРОБКА ХІМІЧНО-СТІЙКИХ ЕПОКСИДНИХ КЛЕЇВ ДЛЯ МОНТАЖУ СКЛОПЛАСТИКОВИХ ТРУБ**

Існує проблема розробки якісних клеїв для використання їх при монтажі склопластикових трубопроводів в умовах дії температур від мінусових до + 40 °С та будь-якого ступеня вологості повітря.

Вивчено вплив складу зв'язного з різною хімічною природою компонентів на технологічні та експлуатаційні властивості клейових компаундів: ступінь тверднення зв'язного, показники теплостійкості, ударну в'язкість, руйнівну напругу при вигині, руйнівну напругу при зсуві зразків, склесних внапуск, а також хімічну стійкість.

В результаті досліджень властивостей клейових компаундів низькотемпературного тверднення в залежності від типу епоксидного олігомеру та тверднику обрано оптимальні склади композицій, які дозволяють отримати структуровані зв'язні з найкращими показниками фізико-механічних властивостей, теплостійкості та хімічного опору.

Розроблені склади клейових композицій можуть бути рекомендовані для використання при монтажі епоксидних склопластикових труб при температурах від мінус 10 °С до +30 °С, які не змінюють своїх властивостей навіть при відкритому потраплянні води, що значно підвищує продуктивність монтажу, а клейові з'єднання витримують вплив різних хімічних середовищ при підвищених температурах.

**Ключові слова:** епоксидний олігомер, твердник, склеювання, монтаж, склопластикові труби, властивості, хімічна стійкість.

*О. Г. КАРАНДАШОВ, В. Л. АВРАМЕНКО, Л. Ф. ПОДГОРНАЯ, В. В. ДЕГТЯРЬ*

### **РАЗРАБОКА ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ ЭПОКСИДНЫХ КЛЕЕВ ДЛЯ МОНТАЖА СТЕКЛОПЛАСТИКОВЫХ ТРУБ**

Существует проблема разработки качественных клеев для использования при монтаже стеклопластиковых трубопроводов в условиях действия температур от минусовых до + 40 °С и любой степени влажности воздуха.

Изучено влияние состава связующего, содержащего компоненты разной химической природы, на технологические и эксплуатационные свойства клеевых компаундов: степень отверждения связующего, показатели теплостойкости, ударную вязкость, разрушающее напряжение при изгибе, разрушающее напряжение при сдвиге образцов, склеенных внахлест, а также химическую стойкость.

В результате исследования свойств клеевых компаундов низкотемпературного отверждения в зависимости от типа эпоксидного олигомера и отвердителя выбраны оптимальные составы композиций, которые позволяют получить структурированные связующие с лучшими показателями физико-механических свойств, теплостойкости и химического сопротивления.

Разработанные составы клеевых компаундов могут быть рекомендованы для использования при монтаже эпоксидных стеклопластиковых труб при температурах от минус 10 °С до 30 °С, которые не меняют своих свойств даже при открытом попадании воды, что значительно повышает производительность монтажа, а клеевые соединения выдерживают влияние различных химических сред при повышенных температурах.

**Ключевые слова:** эпоксидный олигомер, отвердитель, склеивание, монтаж, стеклопластиковые трубы, свойства, химическая стойкость.

*O. G. KARANDASHOV, V. L. AVRAMENKO, L. P. PIDHORNA, V. V. DEGTYAR*

### **DEVELOPMENT OF CHEMICAL RESISTANT EPOXY ADHESIVES FOR THE GLASS-PLASTIC PIPES INSTALLATION**

There is a problem of the quality adhesives development for use in the fiberglass pipelines installation under conditions of temperatures from minus to + 40 °С and any degree of humidity.

The influence of the compositions components with the different chemical nature on the technological and operational adhesive compounds properties: curing degree, heat resistance and impact strength, failure strength at bending, failure strength at the shear that was glued together and chemical stability was studied.

As a result of investigations of the low temperature hardening adhesive compounds properties, depending on the type of epoxy oligomer and hardener, was selected optimal compound compositions which allow obtaining cured compound with the best indexes of physical and mechanical properties, heat and chemical resistance.

The developed formulations of glue compositions that can be recommended for use in the epoxy fiberglass pipes installation of at temperatures from minus 10 °С to +30 °С. Glue compositions do not change their properties even when exposed to water, what significantly improves the installation performance. Adhesive compounds can withstand the influence of various chemical environments at the high temperatures.

**Key words:** epoxy oligomer, curing, gluing, mounting, fiberglass pipes, properties, chemical resistance.

Використання епоксидних та поліефірних склопластиків для виготовлення труб для транспортування води, каналізаційних стоків та різних хімічних середовищ дозволяє знизити витрати чорних та кольорових металів, підвищити їх надійність та строки використання [1-3].

Існує декілька способів монтажу склопластикових трубопроводів: фланцеві з'єднання, різьбові з'єднання, клейові з'єднання, з'єднання за допомогою гумових ущільнювачів, накидних гайок та ін. На практиці для покращення механічних показників монтажного з'єднання використовують змішані з'єднання, наприклад такі як різьбове-клейове, фланцеве-

клейове [4, 5]. Тому постає проблема розробки якісних клеїв для використання їх при монтажі склопластикових трубопроводів в умовах дії температур від мінусових до + 40 °С та будь-якого ступеня вологості повітря.

Метою даних досліджень було отримання клеїв холодного тверднення на основі епоксидного зв'язного для використання їх при з'єднанні епоксидних склопластикових труб, отриманих оригінальним безперервним косошарим поздовжньо-поперечним намотуванням на підприємстві ТОВ «Склопластикові труби» (м. Харків) [6, 7]. Ці вироби використовуються для транспортування різних хімічних середовищ при

© О. Г. Карандашов, В. Л. Авраменко, Л. П. Підгорна, В. В. Дегтярь, 2018

підвищеній температурі (до 100 °С). Тому клеї, що пропонувались би до використання, повинні мати високу хімічну та вологостійкість, володіти гарною адгезією до склопластику та високою міцністю.

Для досягнення поставленої мети використовували епоксидні олігомери марок ЕД–20, Етал–45 TZ2 та Етал–247, які відрізняються за в'язкістю та близькі за вмістом епоксидних груп, а також нетоксичні твердники низькотемпературного тверднення марок Етал–12, Етал–45, Етал–45TZ2 та ПЕПА (для порівняння) в різних співвідношеннях [8, 9].

У процесі досліджень вивчали режими тверднення зв'язних, експлуатаційні властивості, теплостійкість, хімічну стійкість отриманих клейових компаундів та міцність клейового з'єднання епоксидних склопластиків [10].

Оцінка хімічного опору композицій можлива за зміною фізико-механічних показників [11, 12]. В наших дослідженнях була вивчена залежність таких показників як ударна в'язкість, руйнівна напруга при вигині від часу дії різних хімічних реагентів протягом 1–30 діб.

Експлуатаційні властивості структурованих епоксидних клеїв вивчали в умовах дії таких хімічних середовищ, як 10 %-ний розчин  $\text{HNO}_3$ , 10 %-ний розчин  $\text{NaOH}$ , 10 %-ний розчин  $\text{NaCl}$ , ацетон та дистильована вода.

Спочатку вивчали ступінь тверднення зв'язних шляхом визначення гель-фракції в апараті Сокслета з використанням розчинника ацетону.

Результати показали, що ступінь тверднення найвищим виявився для зразків з використанням зв'язного на основі твердника Етал–12, а при використанні епоксидного олігомеру ЕД–20 досягається більш вищий ступінь тверднення, ніж в зразках з епоксидними олігомерами Етал–247 та Етал–45TZ2.

Фізико-механічні властивості структурованих клейових компаундів досліджували за такими показниками як руйнівна напруга при вигині, ударна в'язкість та руйнівна напруга прошарку при зсуві зразків, склеєних внапуск. Результати наведені в табл. 1.

Таблиця 1– Фізико-механічні властивості структурованих клейових компаундів

Склад зв'язного		Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>	Руйнівна напруга при вигині, МПа
Епоксидний олігомер	Твердник		
ЕД – 20	ПЕПА	5,45	73,1
	Етал – 12	8,56	132,2
	Етал – 45TZ2	7,62	66,3
Етал – 45TZ2	ПЕПА	5,12	71,8
	Етал – 12	7,79	122,2
	Етал – 45TZ2	6,38	72,7
Етал – 247	ПЕПА	4,81	63,4
	Етал – 12	6,84	95,2
	Етал – 45TZ2	5,15	64,4

Результати дослідження показали, що повна стабілізація фізико-механічних характеристик, закінчення процесів тверднення, повне проходження процесів усадки, що свідчить про значну релаксацію структури, здійснюються після термообробки зразків при 110 °С, протягом 60–90 хв.

Вивчення впливу складу клейового з'єднання на руйнівну напругу клейового прошарку при зсуві зразків, склеєних внапуск, проводили із застосуванням розривної машини марки ОКП 42-7151 (табл. 2.).

Таблиця 2–Руйнівна напруга клейового прошарку при зсуві зразків, склеєних внапуск

Склад зв'язного	Руйнівна напруга при зсуві, МПа
ЕД–20 : ПЕПА	5,2
ЕД–20 : Етал–12	7,3
ЕД–20 : Етал–45 TZ2	6,4
Етал–45TZ2 : ПЕПА	4,8
Етал–45TZ2 : Етал–12	6,9
Етал–45 TZ2 : Етал–45TZ2	5,1

З отриманих результатів слідує, що як і в попередніх експериментах, найвищі показники виявилися у зв'язних з твердником Етал – 12 та епоксидного олігомеру ЕД – 20. Тому, було вирішено в наступних випробуваннях використовувати зразки на основі твердника Етал – 12.

Оскільки сорбційно-дифузійні процеси в структурованих епоксидних компаундах є важливими при експлуатації монтажних з'єднань епоксидних склопластикових труб, які використовуються для транспортування різних хімічних середовищ та води, наступним етапом досліджень було визначення коефіцієнтів дифузії, сорбції та проникності хімічних речовин в полімерні зразки, а також коефіцієнту стійкості за зміною низки фізико-механічних показників після дії обраних розчинів хімічних середовищ протягом 1–30 діб.

Зміна маси зразків структурованих компаундів після дії деяких розчинів показана на рис. 1–3.

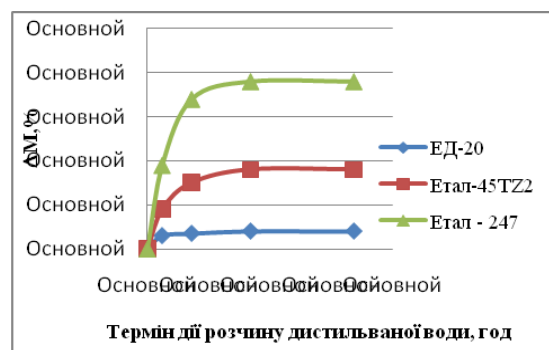


Рис.1 – Залежність зміни маси структурованих зв'язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–20, Етал–45TZ2, Етал–247 та твердника Етал–12 від часу знаходження в дистильованій воді

З проведених досліджень за зміною маси структурованих зв'язних слідує, що через 120 годин під дією всіх досліджених середовищ, практично наступає сорбційна рівновага.

Найменш стійкою до дії всіх середовищ, виявилась композиція на основі епоксидного олігомеру Етал–247, імовірно в цьому випадку утворюється більш дефектна структура полімеру.

Наступним етапом досліджень було розрахування коефіцієнтів дифузії, сорбції та проникності хімічних речовин в полімерних зразках (табл. 3).

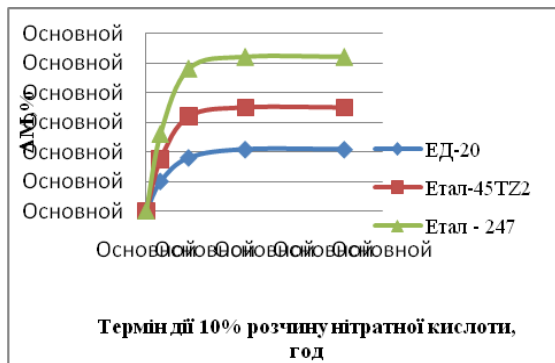


Рис. 2 – Залежність зміни маси структурованих зв’язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–20, Етал–45TZ2, Етал–247 та твердника Етал–12 від часу знаходження в 10 %-му розчині нітратної кислоти

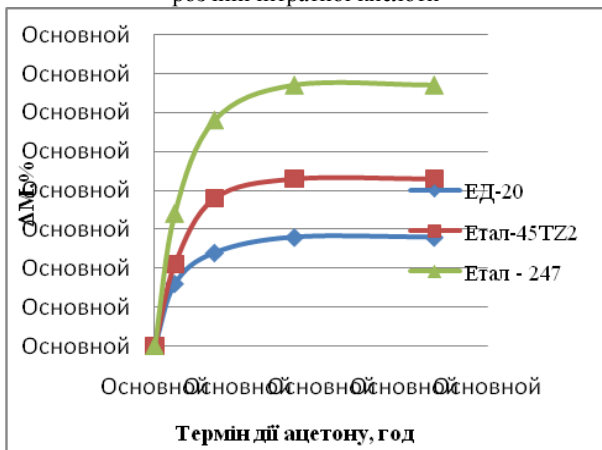


Рис. 3 – Залежність зміни маси структурованих зв’язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–20, Етал–45TZ2, Етал–247 та твердника Етал–12 від часу знаходження в ацетоні

Таблиця 3 – Сорбційно-дифузійні показники затверднених зв’язних після дії різних хімічних середовищ протягом 30 діб

Склад зв’язного (олігомер : твердник)	Хімічне середовище	Коефіцієнт дифузії, (см <sup>2</sup> /с)* 10 <sup>4</sup>	Коефіцієнт сорбції, (г/см <sup>3</sup> )* 10 <sup>2</sup>	Коефіцієнт проникності, (г*см/см <sup>2</sup> *с)* 10 <sup>4</sup>
ЕД–20 : Етал–12	Дистильована вода	2,4	0,5	0,01
Етал–45TZ2: Етал–12	Дистильована вода	3,1	2,4	0,07
Етал–247 : Етал–12	Дистильована вода	4,3	3,2	0,14
ЕД–20 : Етал–12	10 % HNO <sub>3</sub>	3,1	2,4	0,07
Етал–45TZ2: Етал–12	10 % HNO <sub>3</sub>	3,9	3,5	0,13
Етал–247 : Етал–12	10 % HNO <sub>3</sub>	4,7	4,4	0,21
ЕД–20 : Етал–12	Ацетон	3,7	2,8	0,11
Етал–45TZ2: Етал–2	Ацетон	4,3	4,3	0,18
Етал–247 : Етал–12	Ацетон	5,2	5,1	0,26

З наведених в табл. 3 даних видно, що сорбційні та дифузійні процеси під дією досліджуваних хімічних речовин в меншому ступені відбуваються в зраз-

ках, які отримані на основі епоксидного олігомеру ЕД–20.

З проведених досліджень можна зробити висновок, що композиції на основі епоксидного олігомеру ЕД–20 є більш хімічно стійкими до дії таких хімічних речовин, як ацетон, 10 % розчин нітратної кислоти та дистильована вода. Ці зразки є більш стійкими до дії дистильованої води, менш стійкими – до дії ацетону. До дії розчинів гідроксиду натрію та хлористого натрію всі досліджені склади компаундів є стійкими.

Оцінка хімічного опору зразків здійснювалась за зміною фізико-механічних показників після дії досліджуваних середовищ (рис. 4–9).

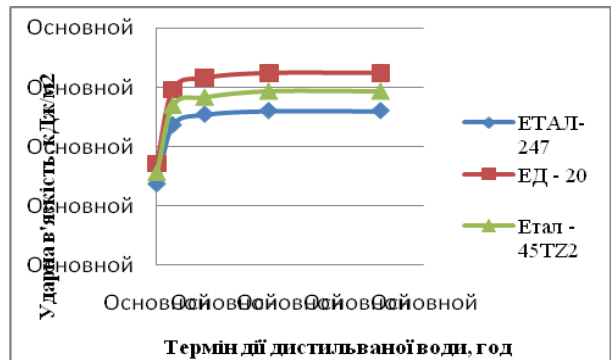


Рис. 4 – Залежність ударної в’язкості структурованих зв’язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–20, Етал–247 та твердника Етал–12 від терміну дії дистильованої води.

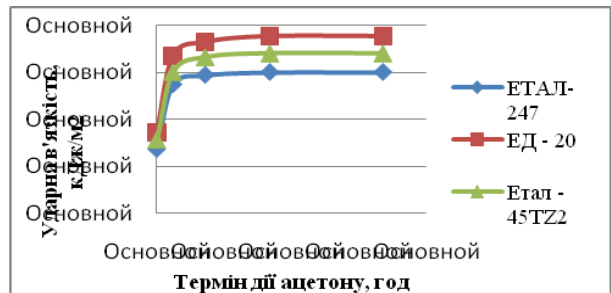


Рис. 5 – Залежність ударної в’язкості структурованих зв’язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–0, Етал–247 та твердника Етал–12 від терміну дії ацетону

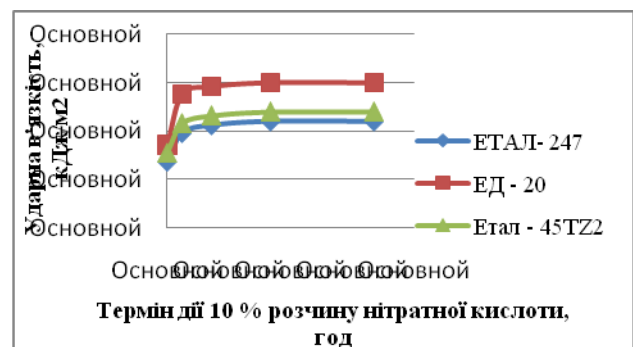


Рис. 6 – Залежність ударної в’язкості затверднених зв’язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–20, Етал–247, Етал–45TZ2 та твердника Етал–12 від терміну дії 10 % розчину нітратної кислоти.

З представлених на рисунках 4–6 даних слідує, що значення ударної в’язкості при знаходженні зразків протягом 1–3 діб поступово збільшується при вмі-

сті в компаундах всіх епоксидних олігомерів і в різних середовищах, потім при дії розчинів до 14 діб, значення ударної в'язкості також у всіх випадках набувають майже сталих значень, але перевищує вихідні показники. Найменша зміна цього показника та найвищі його значення визначаються у композиціях, що вміщують епоксидний олігомер ЕД–20.

Зростання показника ударної в'язкості, можна пояснити тим, що дія різних середовищ приводить до деякої релаксації структури та зростанню пластичності зразків.

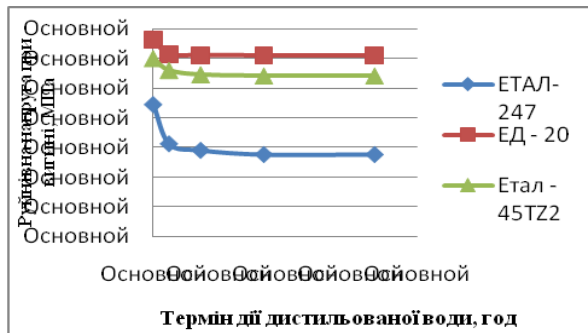


Рис. 7 – Залежність руйнівної напруги при вигині структурованих зв'язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–20, Етал–247 та твердника Етал–12 від терміну дії дистильованої води

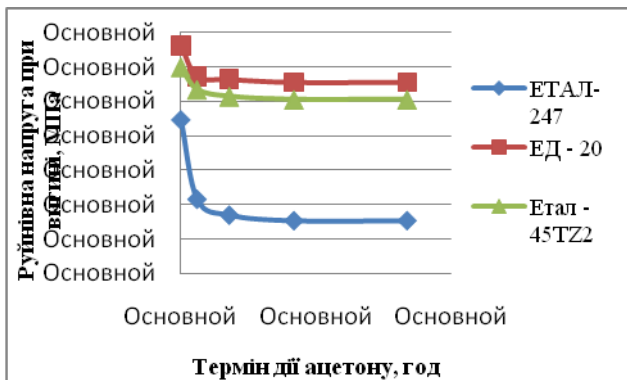


Рис. 8 – Залежність руйнівної напруги при вигині структурованих зв'язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–20, Етал–247 та твердника Етал–12 від терміну дії ацетону

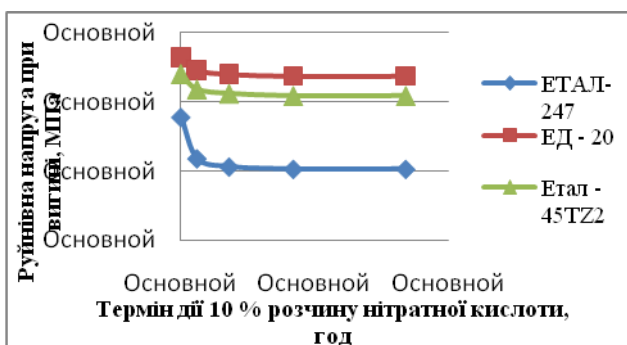


Рис. 9 – Залежність руйнівної напруги при вигині структурованих зв'язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–20, Етал–247 та твердника Етал–12 від терміну дії 10% розчину нітратної кислоти

Результати по вивченню показника руйнівної напруги при вигині (рис. 7–9) показали, що при знахо-

дженні зразків в розчинах протягом 1–3 діб цей показник зменшується, а потім виходить на майже сталі значення. Найменша зміна цього показника визначається у композиціях, що вміщують олігомер ЕД–20. Найменше значення руйнівної напруги при вигині мають зразки на основі композиції з олігомером Етал–247.

В цілому зміна фізико-механічних показників після знаходження в досліджуваних розчинах не приводить до суттєвого погіршення експлуатаційних характеристик, тому композиції з кращими показниками можуть бути рекомендовані для використання при монтажі склопластикових виробів ( $\Delta G=5-15\%$ ). Це композиції таких складів ЕД–20 : Етал–12, Етал–45TZ2 : Етал–12.

Наступним етапом досліджень було вивчення показників теплостійкості за Мартенсом структурованих зв'язних (табл. 4).

Таблиця 4 – Теплостійкість за Мартенсом структурованих зв'язних

Склад зв'язного	Теплостійкість за Мартенсом, °C
ЕД–20 : ПЕПА	132–136 °C
ЕД–20 : Етал–12	140 °C
ЕД–20 : Етал–45TZ2	136 °C
Етал–45TZ2 : ПЕПА	110 °C
Етал–45TZ2 : Етал–12	120 °C
Етал–45TZ2 : Етал–45TZ2	110 °C
Етал–247 : ПЕПА	85 °C
Етал–247 : Етал–12	112 °C
Етал–247 : Етал–45TZ2	90 °C

З результатів досліджень видно, що в цілому найбільшою теплостійкістю відзначаються композиції, які вміщують твердники Етал – 12. Меншими значеннями теплостійкості володію композиції з твердником ПЕПА.

Таким чином, в результаті досліджень властивостей клейових компаундів низькотемпературного тверднення в залежності від типу епоксидного олігомеру та твердника обрано оптимальні склади композицій, які дозволяють отримати структуровані зв'язні з найкращими показниками фізико-механічних властивостей, теплостійкості та хімічного опору.

Розроблені склади клейових композицій можуть бути рекомендовані для використання при монтажі епоксидних склопластикових труб при температурах від мінус 10 °C до +30 °C, які не змінюють своїх властивостей навіть при відкритому потраплянні води, що значно підвищує продуктивність монтажу, а клейові з'єднання витримують вплив різних хімічних середовищ при підвищених температурах.

#### Список літератури

1. Корольков Н. В. Связующие для стеклопластиков. Москва: Химия, 1975. 160 с.
2. Киселев Б. А. Стеклопластики. Москва: Госхимиздат. 1981. 239 с.
3. Тростянская Е. Б., Головкин Г. С. Новые тенденции в оптимизации свойств наполненных стеклопластиков. Пластические массы. 1976. № 11. С. 11–17.
4. Wang ZM. Mechanics of composite materials and structural mechanics of composite materials. Beijing: China Machine Press, 1990.



5. W Ross McLendon, John D Whitcomb: Journal of composite materials, 2016, 50 (11), 1467.
6. Карандашов О. Г., Авраменко В. Л., Підгорна Л. П. Дослідження склопластикових труб з різною трансверсально-ізотропною структурою для різних умов експлуатації. Науковий вісник НЛТУ України. Львів. 2017. вип.27(5).С. 98–102.
7. Авраменко В. Л., Карандашов О.Г., Підгорна Л.П. Дослідження впливу співвідношення товщини стінки до діаметру на якість склопластикових труб. Тези доповідей XXVI Міжнар. наук.практ. конф. «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я». Харків. НТУ«ХПІ». 2018. Ч.ІІ. С. 237.
8. Ellis B.: Chemistry and Technology of Epoxy Resins. Springer 1993.
9. Чернин И. З., Смахов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. Москва, Химия. 1982. 232 с.
10. Підгорна Л. П., Черкашина Г. М., Лебедев В. В. Теорія та методи дослідження і випробування пластмас, клеїв та герметиків: навч. посіб. Харків: Підручник НТУ «ХПІ». 2012. 268 с.
11. Перлин С. М., Макаров В. Г. Химическое сопротивление стеклопластиков. Москва: Химия. 1983. 184 с.
12. Воробьева Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов. Москва: Химия. 1981. 296 с.
4. Wang ZM. Mechanics of composite materials and structural mechanics of composite materials. Beijing: China Machine Press, 1990.
5. W Ross McLendon, John D Whitcomb: Journal of composite materials, 2016, 50 (11), 1467.
6. Karandashov O. H., Avramenko V. L., Pidhorna L. P. Doslidzhennya skloplastykovykh trub z riznoyu transversal'no-izotropnoyu strukturoyu dlya riznykh umov ekspluatatsii. Naukovyy visnyk NLTU Ukrainy. Lviv. 2017. N 27(5). P. 98–102.
7. Karandashov O. H., Avramenko V. L., Pidhorna L. P. Doslidzhennya vplyvu spivvidnoshennya tovschny stinky do diametru na yakist' skloplastykovykh trub. Tezy dopovidey XXVI Mizhnar. nauk.praкт. конф. «Informatsiyni tehnolohiyi: nauka, tekhnika, tekh-nolohiya, osvita, zdorov'ya». Kharkov. NTU "KhPI". 2018.С.ІІ. P. 237.
8. Ellis B.: Chemistry and Technology of Epoxy Resins. Springer 1993
9. Chernin I. Z., Smekhov F. M., Zherdev Yu. V. Epoksidnye polimery I kompozitsii. Moscow, Khimiya. 1982. 232 p.
10. Pidhorna L. P., Cherkashina H. M., Lebedev V. V. Teoriya ta metody doslidzhennya I vyprovuvannya plastmas, kleyiv ta hermetykiv: navch. posib. Kharkiv: Pidruchnyk NTU "KhPI". 2012. 268 p.
11. Perlin S. M., Makarov V. H. Khimicheskoe soprotivlenie stekloplastikov. Moscow: Khimiya. 1983. 184 p.
12. Vorob'yova H. Ya. Khimicheskaya stoykost' polimernykh materialov. Moscow: Khimiya. 1981. 296 p.

#### References (transliterated)

1. Korol'kov N. V. Svyazuyushchie dlya stekloplastikov. Moscow: Khimiya, 1975. 160 p.
2. Kiselev B. A. Stekloplastiki. Moscow: Hoshkhimizdat. 1981. 239 p.
3. Trostyanskaya E. B., Holovkin H. S. Novye tendentsyi v optimizatsii svoystv napolnenykh stekloplastikov. Plasticheskit massy. 1976. № 11. P. 11–17.

Надійшла (received) 15.10.2018

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Карандашов Олег Георгійович (Карандашов Олег Георгиевич, Karandashov Oleh Heorgiyovych)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент кафедри технології пластичних мас і біологічно активних полімерів. м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3192-6944>, e-mail: noktarnok@gmail.com

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

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

**Дегтярь Вікторія Валеріївна (Дегтярь Виктория Валериевна, Dehtyar Victoria Valeriyivna)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент кафедри технології пластичних мас та біологічно активних полімерів, м. Харків, Україна, e-mail: degtiar.roshen@gmail.com

*Д. А. ОРЕШКИН, В. А. ЧЕМУРАНОВ, А. В. БЛИЗНЮК*

### **ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИТНОЙ АРМАТУРЫ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ**

Широкое применение композитов сдерживалось, в основном, из-за отсутствия промышленной технологии, которая позволила бы наладить массовый выпуск изделий со сложной конфигурацией с требуемой точностью размеров.

Рассмотрены вопросы создания технологии производства стекло- и базальтопластиковой арматуры периодического профиля для армирования цементобетона и определение химической стойкости композитной арматуры.

В основу технологии было положено формование арматурного стержня методом пуллвиндинга - технологии, совмещающей протяжку предварительно пропитанного связующим непрерывного армирующего волокна с его обмоткой нитями из стеклянного, базальтового или углеродного волокна в едином технологическом бесфильтрном процессе. Технология получения арматурного стержня методом бесфильтрной роллтрюзии является практически безотходным и высокопроизводительным процессом в виду своей непрерывности. Принципиальными отличиями предлагаемой арматуры является наличие на протяжении всей длины основного (силового) цилиндрического композитного стержня и стоя анкеровки - спирально деформированного слоя на поверхности арматурного стержня из того же композита, но с меньшим процентом содержания армирующего наполнителя.

Установлено, что арматура композитная может быть использована для армирования бетона, подвергающегося воздействию кислотных и щелочных агрессивных сред, в том числе и бетонов, применяемых для строительства очистных сооружений.

**Результаты исследований положены в основу разработки Указаний по проектированию и изготовлению бетонных конструкций с неметаллической композитной арматурой на основе базальто- и стекловолокна**

**Ключевые слова:** стеклопластик, базальтопластик, арматура, бетон, химическая стойкость.

*Д. О. ОРЄШКІН, В. А. ЧЕМУРАНОВ, О. В. БЛИЗНЮК*

### **ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ КОМПОЗИТНОЇ АРМАТУРИ ПЕРІОДИЧНОГО ПРОФІЛЮ**

Широкое застосування композитів стримувалося, в основному, через відсутність промислової технології, яка дозволила б налагодити масовий випуск виробів зі складною конфігурацією з необхідною точністю розмірів.

Розглянуто питання створення технології виробництва скло і базальтопластикової арматури періодичного профілю для армування цементобетона і визначення хімічної стійкості композитної арматури.

В основу технології було покладено формування арматурного стержня методом пуллвіндинга - технології, що поєднує протяжку попередньо просоченого сполучною безперервного армирующего волокна з його обмоткою нитками зі скляного, базальтового або вуглецевого волокна в єдиному технологічному бесфільтрному процесі. Технологія отримання арматурного стержня методом бесфільтрної роллтрюзії є практично безвідходним і високопродуктивним процесом з причини своєї безперервності. Принциповими відмінностями пропонованої арматури є наявність протягом всієї довжини основного (силового) циліндричного композитного стрижня і стоячі анкерування - спірально деформованого шару на поверхні арматурного стрижня з того ж композиту, але з меншим відсотком вмісту армирующего наповнювача.

Встановлено, що арматура композитна може бути використана для армування бетону, що піддається впливу кислотних і лужних агресивних середовищ, в тому числі і бетонів, що використовуються для будівництва очисних споруд.

**Результати досліджень покладені в основу розробки Вказівок з проектування і виготовлення бетонних конструкцій з неметалевої композитної арматурою на основі базальто- і скловолокна**

**Ключові слова:** склопластик, базальтопластик, арматура, бетон, хімічна стійкість.

*D A. ORESHKIN, V. A. CHEMURANOV, A. V. BLYZNYUK*

### **TECHNOLOGY OF MANUFACTURING COMPOSITE VALVES OF A PERIODIC PROFILE**

The widespread use of composites was restrained, mainly due to the lack of industrial technology that would allow mass production of products with a complex configuration with the required dimensional accuracy.

The issues of creating a technology for the production of glass and basalt plastic reinforcement of a periodic profile for the reinforcement of cement concrete and the determination of the chemical resistance of composite reinforcement are considered.

The technology was based on the formation of a reinforcing bar by pulling method - a technology that combines the broaching of pre-impregnated with a binder of continuous reinforcing fiber with its winding threads of glass, basalt or carbon fiber in a single technological non-filter process. The technology for producing a rebar by the method of non-filtering rolltrusion is a practically waste-free and high-performance process due to its continuity. The principal differences of the proposed reinforcement is the presence throughout the entire length of the main (power) cylindrical composite rod and standing anchoring - a spirally deformed layer on the surface of the reinforcing rod of the same composite, but with a smaller percentage of reinforcing filler.

It has been established that composite reinforcement can be used for the reinforcement of concrete exposed to acidic and alkaline corrosive media, including concrete, used for the construction of sewage treatment plants.

**The research results form the basis for the development of guidelines for the design and manufacture of concrete structures with non-metallic composite reinforcement based on basalt and glass roving**

**Keywords:** fiberglass, basalt plastic, reinforcement, concrete, chemical resistance.

**Введение.** До недавнего времени композитные материалы использовались преимущественно в самолёто- и кораблестроении, космической технике. Они прочнее и значительно легче стали, выгодно отличаются от неё химической стойкостью и диэлектрическими свойствами [1]. Широкое применение композитов сдерживалось, в основном, из-за отсутствия промыш-

ленной технологии, которая позволила бы наладить массовый выпуск изделий со сложной конфигурацией с требуемой точностью размеров.

Особый интерес представляет создание и использование в строительстве стеклопластиковой арматуры. Это обусловлено преждевременным выходом из строя стратегически важных дорогостоящих желе-

© Д. А. Орешкин, В. А. Чемуранов, А. В. Близнюк, 2018

*Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*

*Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 39(1315) 2018*

зобетонных сооружений: мостов, шлюзов, причалов по причине коррозии и разрушения стальной арматуры [2].

Наиболее простым видом стеклопластиковой арматуры являются стержни нужной длины, которые применяются взамен стальных. Не уступая стали по прочности, стеклопластиковые стержни значительно превосходят их по коррозионной стойкости и поэтому используются в конструкциях, в которых существует опасность коррозии арматуры. Скреплять стеклопластиковые стержни в каркасы можно с помощью самозащелкивающихся пластмассовых элементов или связыванием.

Наиболее опасна для конструкций железобетона сероводородная биохимическая коррозия. Ее сущность заключается в том, что сероводород, выходя в надводную зону коллектора и достигая сырых поверхностей отделки, преобразуется действием бактерий (тиобациловыми микробами) в серную кислоту, что в сочетании со снижением значений pH настенной слизи до 1–3 вызывает экстенсивное разрушение бетона и металлической арматуры.

**Цель работы.** Целью работы является создание технологии производства стекло- и базальтопластиковой арматуры периодического профиля для армирования цементобетона и определение химической стойкости изготовленной арматуры.

**Постановка задачи.** Основной проблемой внедрения стеклопластиковой арматуры в строительстве является придание ей необходимого сцепления с цементными материалами. Технически эта задача может быть решена, например формированием на концах стеклопластиковых стержней анкерных утолщений [3]. Такая арматура может быть применена в конкретном типе изделия и не отличается универсальностью

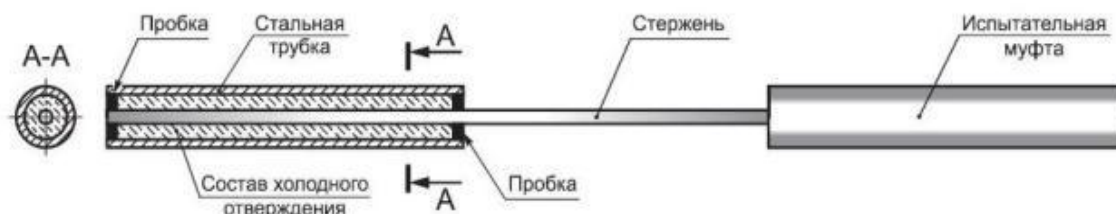


Рис. 1 – Схема сборки опытного образца стержня композитной арматуры

Оценка стойкости арматуры к действию химических сред проводилась по ГОСТ 12020-72 «Методы определения стойкости к действию химических сред» по п. 2. Определение изменения свойств образцов пластмасс (Испытания в ненапряженном состоянии).

Испытания проводились на образцах путем выдерживания и кипячения образцов в растворах 10 % серной кислоте, 10 % гидроксида натрия по следующему режиму: 72 – 48 – 60 (часов), где – 72 часа – предварительное выдерживание образцов в растворе при  $T = 15 - 20$  °С; – 48 часов – кипячение в растворе; – 60 часов – охлаждение и последующее выдерживание образцов в растворе при  $T = 15 - 20$  °С.

Химическую стойкость оценивали по изменению прочности при растяжении и внешнему виду образца. Вычисляют отношение конечного значения показателя к исходному значению в процентах.

и высоким сцеплением с бетоном.

Известны технологии, которые позволяют создать на арматуре незначительные поверхностные углубления [4] или поверхностные выступы путем обмотки [5], что способствует повышению адгезионных свойств к бетонной матрице.

**Методика проведения эксперимента.** Образцы для испытаний представляли собой стержни композитной арматуры на концах которых на клеевом слое установлены испытательные муфты.

Условия проведения испытаний: температура окружающей среды – 19 – 21 °С, относительная влажность – 70 – 75 %, атмосферное давление – 740 – 755 мм рт. ст. Испытательное оборудование: гидравлическая разрывная машина ГРМ-24А, индикаторное приспособление – 2 шт. № 4197148, 4216125.

Исследования на определение предела прочности при растяжении, модуля упругости и относительного удлинения при осевом растяжении проводили согласно ГОСТ 31938, для испытаний использовались партии стержней различных диаметров из композитной арматуры периодического и условно-гладкого профиля из стеклянных и базальтовых волокон на разрывных машинах в анкерных испытательных муфтах.

Разрушающее напряжение ( $\sigma_{вр}$ ) в МПа вычисляли по формуле :

$$\sigma_{вр} = \frac{P_{max}}{A_0},$$

где  $P_{max}$  – максимальная нагрузка при испытании на растяжение (временное сопротивление, Н;  $A_0$  – начальное поперечное сечение образца, м<sup>2</sup>

### Результаты эксперимента и их обсуждение.

Нами разработана технология получения стеклопластиковой арматуры периодического профиля [6] характеризующаяся высоким сцеплением с бетоном. В основу технологии было положено формирование арматурного стержня методом пуллвиндинга – технологии, совмещающей протяжку предварительно пропитанного связующим непрерывного армирующего волокна с его обмоткой нитями из стеклянного, базальтового или углеродного волокна в едином технологическом бесфильтерном процессе. После вытягивания из калибрующего и обмоточного узла, арматурный стержень отверждается в проходной тоннельной камере полимеризации. Далее композитный арматурный стержень кондиционируется и режется на отрезки необходимой длины. Технология получения арматурного стержня методом бесфильтерной ролл-

рузии является практически безотходным и высокопроизводительным процессом в виду своей непрерывности.

Поставленная задача решается тем, что композитная арматура состоящая из цилиндрического композитного профиля, который изготовлен из связующего и армирован стеклянными, базальтовыми или углеродными волокнами, а его поверхность дополнительно содержит положенные вдоль неуплотненные волокна, которые пропитаны полимерным связующим, а также волокна, накрученные в виде спиралей по всей длине композитной арматуры.

Принципиальными отличиями предлагаемой арматуры от известной [3 – 5] является наличие на протяжении всей длины основного (силового) цилиндрического композитного стержня и стоя анкеровки – спирально деформированного слоя на поверхности арматурного стержня из того же композита, но с меньшим процентом содержания армирующего наполнителя, (рис. 1). Спиральная деформированный слой анкеровки производится обмоткой ровингами из стеклянного, базальтового или углеродного волокна. Формирование основного (силового) стержня и спирально деформированного внешнего слоя анкеровки осуществляется одновременно, за счет чего они объединяются между собой путем протекания химической реакции структурирования.



Рис. 2 – Общий вид изготовленной композитной арматуры

Геометрия и конструкция композитного стержня за счет оптимально подобранного для различных диаметров арматуры соотношения сечений основного (силового) и анкерочного слоя обеспечивают высокие механические характеристики композитного арматурного стержня в продольном направлении, а одновременное структурирование полимерного связу-

ющего в обоих слоях арматурного стержня обеспечивает прочность и надежность анкеровки в бетоне арматурного стержня во всем диапазоне рабочих нагрузок за счет образования «механических замков» в виде анкерных конусов распора в теле бетона в направлении усилия выдергивания. При нагрузках, превышающих предел прочности, разрыв арматурного композитного стержня по сечению происходит раньше, чем выдергивание арматурного стержня из бетона или разрушение арматурного стержня вследствие межслоевого сдвига внешнего слоя анкеровки относительно внутреннего силового стержня.



Рис. 3 – Общий вид изготовленной композитной арматуры

Получаемый по технологии пулвиндинга цилиндрический арматурный композитный профиль с оребренной поверхностью формируется за счет подачи пропитанного и отжатого от избытка связующего ровинга на обмоточное устройство, где осуществляется укладка анкерующего слоя с избыточным содержанием связующего поверх силового стержня с одновременной обмоткой в несколько заходов непрерывными нитями из того же армирующего волокна. Благодаря натяжению ровингов армирующего волокна силового стержня и обмоточных нитей, создается деформация поверхности композитного стержня в виде периодического непрерывного спирального оребрения. Далее профилированный композитный стержень подается в термокамеру, где осуществляется структурирование полимерного связующего. В зоне структурирования устанавливается температура 80 – 200 °С, в конце зоны постепенно снижается до 55 – 65 °С. Температурно-временной режим в зоне структурирования устанавливается в зависимости от вида полимерного связующего, который приводится в технической документации на связующее.

Арматуру изготавливают по следующей технологической схеме (рис. 4).

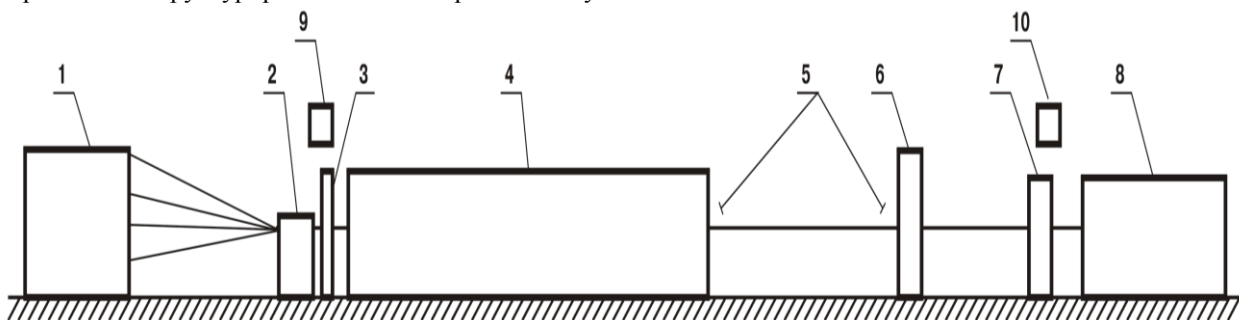


Рис. 4 – Схема опытно-промышленной установки:

1 – шпулярник; 2 – ванна пропитки ровинга; 3 – обмотчик арматуры; 4 – зона нагрева; 5 – зона охлаждения; 6 – механизм тянущий; 7 – механизм порезки арматуры в размер; 8 – накопитель арматуры; 9 – общий пульт управления; 10 – пульт установки размеров и учета готовой продукции

Структурированная композитная арматура подается на режущее устройство, где нарезается на отрезки заданной длины и штабелируются в пакеты.

По указанной технологии получена [7] арматура композитная стеклопластиковая (АКС) и базальтопластиковая (АКБ). Физико – механические свойства арматуры приведены ниже, общие свойства полученной композитной арматуры приведены в таблице 1 ниже.

На диаграмме приведены данные по прочности фиксации полученной композитной арматуры марки АКС, и известным решением [5].

Таблица 1 – Свойства композитной арматуры

Наименование показателя	Вид арматуры	
	АКС	АКБ
Внешний вид	бежевого цвета без пор и пустот	черного цвета без пор и пустот
Плотность, т/м <sup>3</sup>	1,9...2,0	2,0...2,1
Предел прочности при растяжении, МПа, не менее	800	800
Модуль упругости, ГПа, не менее	50	50
Относительное удлинение при разрыве, %, не более	3,0	3,0
Группа горючести	Г1 (низкой горючести)	Г1

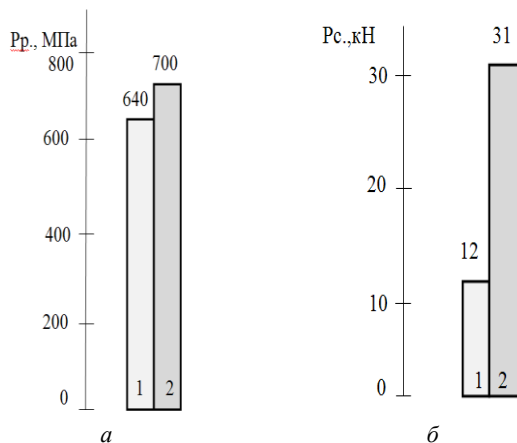


Рис. 4 – Диаграммы прочности при растяжении (а) – прочности сцепления (б) с бетоном марки М400 композитной арматуры:

1 – по источнику [5]; 2 – с периодическим профилем

Из диаграммы видно, что прочность при растяжении полученной композитной арматуры и сцепление с бетоном значительно превышает эти показатели для известной [5] композитной арматуры.

Оценку стойкости пластмасс к действию химического раствора проводят по изменению показателя разрушающего напряжения арматуры.

Результаты определений показателей разрушающего напряжения и внешнего вида до и после выдержки образцов арматуры в химических растворах и их изменения в процентах приведены в таблице 2.



Рис. 5 – Образцы арматуры композитной после экспозиции в расплаве битума до испытания на механическую прочность. Концы образцов были защищены от воздействия битумного расплава

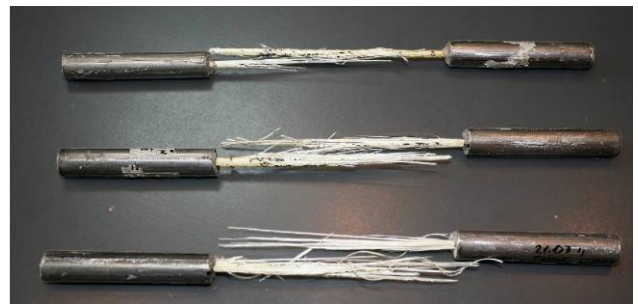


Рис. 6 – Образцы арматуры композитной после проведения испытания на механическую прочность

Таблица 2 – Результаты определений

Раствор	$\sigma$ разр МПа	% отношение к исходным образцам	Внешний вид
Без обработки (исходный образец)	937	100	Желтоватая глянцевая поверхность
10 % раствор гидроксида натрия	829	88,4	Желтоватая матовая с оголившейся в некоторых местах стекловолоконной арматурой поверхность
10 % раствор серной кислоты	825	88	Желтоватая глянцевая поверхность

В соответствии с ГОСТ 12020-72 уменьшение показателя разрушающего напряжения арматуры после воздействия химических растворов для:

10 % раствор гидроксида натрия составило 11,6 %

10 % раствор серной кислоты – 12 %

По таблице 1 (тип пластмассы – Реактопласты) арматуру композитную по воздействию химических растворов считают:

10 % раствор гидроксида натрия – стойкость к действию хорошая (изменение показателя, % допускается до 15 %, в результате испытаний –11,6 %)

10 % раствор серной кислоты – стойкость к действию хорошая (изменение показателя, % допускается до 15 %, в результате испытаний –12 %).

**Выводы.** Таким образом, создана и реализована опытно–промышленная технология производства стекло- и базальтокомпозитной арматуры периодического профиля обладающая высокими физико – механическими свойствами и хорошим сцеплением с цементобетоном.

Арматура композитная может быть использована для армирования бетона, подвергающегося воздействию кислотных и щелочных агрессивных сред, в том числе и бетонов, применяемых для строительства очистных сооружений .

Результаты исследований положены в основу разработки Указаний по проектированию и изготовлению бетонных конструкций с неметаллической композитной арматурой на основе базальто- и стеклоармирования [9].

#### Список литературы

1. Cosenza E., Manfredi G., Nanni A. Composites in Construction: A Reality // Proceedings, International Workshop. Capri: Italy. 2001. 277 p.
2. Building Code Requirements for Structural Concrete and Commentary // ACI Committee 318. – American Concrete Institute. 2005. 430 p.
3. ТУ 2296-001-20994511-06 Технічне свідоцтво № ТС 07-1349-06.
4. Пат. 5727357 США, МПК E04C5/07. Composite reinforcement / P.Arumugasaamy, M.E. Greenwood; Заявл. 22.05.1996; Опубл. 17.03.1998.
5. Пат. 1347114 EP, МПК B29C70/52. Composite reinforcement / A.Weber; Заявл. 06.03.2003; Опубл. 10.12.2003.
6. Пат. 98513 Україна, МПК E04C5/07. Композитная арматура / Д.О.Оршикин, І.В.Дмитрієва, В.А.Чемуранов (UA); Заявл. 21.05.2010; Опубл. 25.05.2012, Бюл. N 10.
7. ТУ У 25.2-21191464-023:2008 Арматура композитна гладкого і періодичного профілю. Технічні умови.
8. ГОСТ 32492-2013 Арматура композитная полимерная для ар-

мирования бетонных конструкций. Методы определения физико – механических характеристик.

9. ДСТУ-Н Б В.2.6-185:2012 Настанова з проектування та виготовлення бетонних конструкцій з неметалевою композитною арматурою на основі базальто- і склоровінгу // Ю.Климов, Р.Піскун, О.Солдатченко, С.Васильчишина, І.Дмитрієва, Д.Оршикин, В.Чемуранов. Мінрегіон України. 2012. 28 с.

#### References

1. Cosenza E., Manfredi G., Nanni A. Composites in Construction: A Reality // Proceedings, International Workshop. Capri: Italy. 2001. 277 p.
2. Building Code Requirements for Structural Concrete and Commentary // ACI Committee 318. – American Concrete Institute. 2005. 430 p.
3. TU 2296-001-20994511-06 Tehnichne svidotstvo TC № 07-1349-06.
4. Pat. 5727357 United States, E04S5 / 07 IPC. Composite reinforcement / P.Arumugasaamy, M.E. Greenwood; Stated. 22.05.1996; Publ. 17.03.1998.
5. Pat. EP 1347114, V29S70 / 52 IPC. Composite reinforcement / A.Weber; Stated. 06.03.2003; Publ. 10.12.2003.
6. Pat. 98513 UKRAINE, E04S5 / 07 IPC. Composite rebar / D.O.Oreshkin, I.V.Dmitrieva, V.A.Chemuranov (UA); Stated. 21.05.2010; Publ. 25.05.2012, Bull. N 10.
7. ТУ У 25.2-21191464-023: 2008 Арматура композитна гладкого і періодичного профілю. Технічні умови.
8. GOST 32492-2013 Арматура композитная полимерная для армирования бетонных конструкций. Методы определения физико-механических свойств.
9. DSTU-NB V.2.6-185: 2012 Nastanova s proektuvannya ta виготовлення бетонних конструкцій з неметалевою композитною арматурою на основі базальт і склоровінгу // Yu.Klimov, R.Piskun, O.Soldatchenko, S.Vasilchishina, I. Dmitrieva, D.Oreshkin, V.Chemuranov. Minregion Ukraine. 2012. 28 p.

Поступила (received) 19.10.18

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Оршикин Дмитрий Александрович (Орешкин Дмитрій Александрович, Oreshkin Dmitriy Aleksandrovich)** – Генеральный директор ТОВ Технологічна група «Екіпаж»; м. Харків, Україна; тел.: (067) 5767650; e-mail: orda@ukrpost.ua

**Чемуранов Владимир Андрійович (Чемуранов Владимир Андреевич, Chemuranov Vladimir Andriyovych)** – Технический директор ТОВ Технологічна група «Екіпаж»; м. Харків, Україна; тел.: (067) 5767651; e-mail: chemur@yandex.ru

**Близнюк Александр Викторович (Близнюк Александр Викторович, Blyznuik Aleksandr Viktorovych)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технології пластичних мас і біологічно активних полімерів; м. Харків, Україна; тел.: (050) 964-89-22; e-mail: avb@kpi.kharkov.ua.

*Т. А. НЕНАСТИНА, М. В. ВЕДЬ, Н. Д. САХНЕНКО, В. О. ПРОСКУРИНА, И. Ю. ЕРМОЛЕНКО*

### **ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА НА ТЕРНАРНЫХ СПЛАВАХ КОБАЛЬТА**

Электролитические покрытия тернарными сплавами Co-Mo-W и Co-Mo-Zr, нанесенные из комплексных пиррофосфатно-цитратных электролитов, отличаются равномерно развитой поверхностью, рельеф и степень развития которой благоприятны для реализации каталитических процессов. Электрокаталитическое окисление метанола, как энергоемкого реагента топливных элементов, на электродах их указанных сплавов характеризуется наличием одной волны с четко выраженным предельным током. Активность электродов с тернарными покрытиями в реакции окисления метанола значительно выше, чем платины, причем для сплава Co-Mo-Zr высота пика в 2–2.5 раза выше, чем для Co-Mo-W. Повышенная каталитическая активность покрытий обусловлена как высокой степенью развития поверхности, так и синергетическим эффектом сплавообразующих металлов. Совокупность кинетических критериев указывает на необратимое электрокаталитическое окисление метанола на исследованных сплавах в режиме смешанной кинетики через стадию адсорбции реагента. Тернарные покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью в щелочных средах и по значению глубинного показателя коррозии относятся к весьма стойким. Высокие каталитическая активность и коррозионная стойкость сплавов Co-Mo-W и Co-Mo-Zr позволяют рассматривать их как перспективные материалы электрохимической энергетики, в том числе для проточных редокс аккумуляторов и топливных элементов.

**Ключевые слова:** тернарные сплавы кобальта, окисление метанола, предельный ток, электрокатализ, коррозионная стойкость.

*Т. О. НЕНАСТИНА, М. В. ВЕДЬ, М. Д. САХНЕНКО, В. О. ПРОСКУРИНА, И. Ю. ЕРМОЛЕНКО*

### **ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНЕ ОКИСЛЕННЯ МЕТАНОЛУ НА ТЕРНАРНИХ СПЛАВАХ КОБАЛЬТУ**

Електролітичні покриття тернарними сплавами Co-Mo-W і Co-Mo-Zr, нанесеними з комплексних пірофосфатних-цитратних електролітів, відрізняються рівномірно розвинутою поверхнею, рельєф і ступінь розвинення якої сприятливі для реалізації каталітичних процесів. Електрокаталітичне окиснення метанола, як енергосмого реагенту паливних елементів, на електродах їх зазначених сплавів характеризується наявністю однієї хвилі з чітко вираженим граничним струмом. Активність електродів з тернарними покриттями в реакції окиснення метанола значно вище, ніж платини, причому для сплаву Co-Mo-Zr висота піку в 2-2.5 рази вище, ніж для Co-Mo-W. Підвищена каталітична активність покриттів обумовлена як високим ступенем розвинення поверхні, так і синергетическим ефектом сплавоутвірних металів. Сукупність кінетичних критеріїв вказує на необоротне електрокаталітичне окиснення метанола на досліджених сплавах в режимі змішаної кінетики через стадію адсорбції реагентів. Тернарні покриття мають високу корозійну стійкість в лужних середовищах і за значенням глибинного показника корозії відносяться до вельми стійких. Високі каталітична активність і корозійна стійкість сплавів Co-Mo-W і Co-Mo-Zr дозволяють розглядати їх як перспективні матеріали електрохімічної енергетики, в тому числі для проточних редокс акумуляторів і паливних елементів.

**Ключові слова:** тернарні сплави кобальту, окиснення метанола, граничний струм, електрокатализ, корозійна стійкість.

*T. A. NENASTINA, M. V. VED', N. D. SAKHNENKO, V. O. PROSKURINA, I. Y. YERMOLENKO*

### **ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF METHANOL ON TERNARY COBALT ALLOYS**

Electrolytic coatings ternary Co-Mo-W and Co-Mo-Zr alloys, deposited from complex pyrophosphate-citrate electrolytes, are distinguished by a uniformly developed surface, the relief and degree of development of which are favorable for the realization of catalytic processes. Electro-catalytic oxidation of methanol, as an energy-consuming fuel cell reagent, on the electrodes of these alloys is characterized by the presence a single wave with a clearly defined limiting current. The activity of electrodes with ternary coatings in the oxidation of methanol is significantly higher than that of platinum, and for the Co-Mo-Zr alloy, the peak height is 2–2.5 times than for Co-Mo-W. The increased catalytic activity of the coatings is due to both a high degree of surface development and the synergistic effect of alloying metals. The combination of kinetic criteria indicates the irreversible electrocatalytic oxidation of methanol on the studied alloys in the mixed kinetics mode through the stage of adsorption of the reactant. Ternary coatings have a high corrosion resistance in alkaline media and, by the value of the deep corrosion index, are very resistant. The high catalytic activity and corrosion resistance of the Co-Mo-W and Co-Mo-Zr alloys make it possible to consider them as promising materials for the electrochemical power industry, including for red-ox flow batteries and fuel cells.

**Key words:** ternary cobalt alloys, methanol oxidation, current limit, electrocatalysis, corrosion resistance.

**Введение.** Энергетическая безопасность страны, как залог ее устойчивого развития, является много-векторной задачей, одним из элементов которой было и остается создание автономных источников энергии (АИЭ). Среди широкого круга АИЭ водородно-кислородные топливные элементы (ТЭ) позиционируются как наиболее экологически безопасные и перспективные, поскольку продуктом токообразующих реакций является вода. Наиболее значимой проблемой в создании высокоэффективных ТЭ является выбор электродных материалов–катализаторов, ибо в подавляющем большинстве случаев на их изготовление расходуются металлы семейства платины и серебро [1]. Такие материалы, помимо высокой электрокаталитической активности, отличаются химической стойкостью в средах различной агрессивности. В ряде работ [2 – 4] показано, что альтернативу плати-нидам по каталитическим свойствам и коррозионной

стойкости могут составить многокомпонентные сплавы на основе переходных металлов. В последние годы широкое развитие получили работы по исследованию новых видов топлива в ТЭ – метанола, этанола, формальдегида [5, 6], которые имеют преимущества в сравнении с чистым водородом, поскольку их легко хранить и транспортировать, а энергетическая емкость сравнима с энергетической емкостью углеводородных топлив (бензина, керосина и др.). Исследования показали, что на металлах семейства платины различные органические вещества обратимо окисляются при сравнительно невысоких анодных потенциалах, а механизм и продукты электрокаталитического окисления зависят от материала электрода [7]. Основные требования к катализаторам можно свести к трем основным – высокая каталитическая активность, химическая и коррозионная стойкость, устойчивость к отравлению. Активность катализаторов, оп-

© Т. А. Ненастина, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, В. О. Проскурина, И. Ю. Ермоленко, 2018

ределяемая природой материала, в значительной степени зависит и от состояния поверхности. Известно, что соединения молибдена обладают определенной каталитической активностью в отношении многих процессов, таких как электрохимическое окисление метанола, восстановление иодатов, кислорода и т.д. [8]. Широко применяются в электрокатализе и соединения кобальта, в частности, оксиды [9]. Очевидно, это связано с мобильностью кислорода в составе соединений обоих металлов, высокой акцепторной емкостью и способностью образовывать нестехиометрические оксиды. Применение щелочных электролитов позволяет расширить круг металлов, которые можно использовать для создания каталитических систем. Это обусловлено ускорением реакции восстановления кислорода и простых спиртов в щелочных электролитах по сравнению с кислыми, а также меньшей коррозионной агрессивностью по отношению к большинству переходных металлов. В то же время отсутствие интереса к окислению метанола в щелочной среде объясняется его постепенной карбонизацией с участием  $\text{CO}_2$  и отравлением электродов на основе благородных металлов [10], а катализаторами, менее подверженными отравлению, оказались сплавы переходных металлов [11, 12]. Можно ожидать, что многокомпонентные электролитические сплавы на основе кобальта могут оказаться эффективными электрокатализаторами окисления метанола, поэтому изучение влияния природы сплава на скорость анодного окисления метанола в щелочных электролитах, а также коррозионной стойкости электродных материалов, явилось предметом данной статьи.

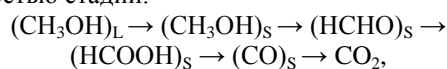
**Методика измерений.** Кинетику электролитического окисления метанола исследовали на электролитических покрытиях тернарными сплавами кобальта Co-Mo-W, Co-Mo-Zr, Co-Fe-W и Co-Fe-Mo, которые наносили из комплексных пиррофосфатно-цитратных электролитов [8] на подложки из стали 20. Осаждение проводили постоянным и импульсным током при варьировании температуры, плотности тока, частоты и скважности импульсов [11]. Состав покрытий определяли рентгенофлуоресцентным методом на портативном спектрометре «Спрут». Рельеф и морфологию поверхности анализировали по данным сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Поляризационные зависимости в режиме линейной (ЛВА) и циклической (ЦВАМ) вольтамперометрии регистрировали с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8, снабженного платой для цифровой регистрации данных. Скорость разветки потенциала варьировали в интервале  $s = 0,002 \dots 0,05$  В/с, измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЕ-2, вспомогательным электродом служила платиновая спираль, электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный полуэлемент. Электролит – 1 М  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0,25 М  $\text{NaOH}$  готовили из реактивов квалификации ч.д.а. на дистиллированной воде.

Коррозионную стойкость покрытий исследовали методом электродного импеданса в модельном рас-

творе 0.25 М  $\text{NaOH}$ . Спектры электрохимического импеданса (СЭИ) регистрировали в двухэлектродной ячейке с электродами площадью  $1\text{см}^2$ , расположенными на расстоянии 1 см друг от друга на электрохимическом модуле Autolab-30 модели PGSTAT301N Metrohm Autolab, оснащенный модулем FRA-2 (Frequency Response Analyzer) в интервале  $10^{-2} - 10^6$  Гц. Управление модулем осуществляли при помощи программы Autolab 4.9 по стандартной процедуре с последующей обработкой в пакете Zview 2.0. Моделирование строения границы раздела фаз осуществляли по методу эквивалентных схем. К рассмотрению приняты параметры с ошибкой моделирования эквивалентной цепи не более 10 %.

**Результаты и их обсуждение.** Полное окисление метанола является многостадийным процессом, который можно представить в общем виде последовательностью стадий:



где  $( )_L$  – частицы в растворе,  $( )_S$  – адсорбированные промежуточные продукты.

В этом процессе могут принимать участие и промежуточные оксиды, образующиеся на поверхности электрода-катализатора при анодной поляризации, причем обратимость процессов на электродах является предпосылкой эффективной работы катализаторов.

Полученные покрытия отличаются равномерно развитой поверхностью, однако следует отметить наличие на поверхности сетки трещин, которая обусловлена внутренними напряжениями при достаточном высоком содержании тугоплавких компонентов (рис. 1). По результатам анализа данных АСМ следует отметить более глобулярную и развитую поверхность сплавов CoMoZr в сравнении с Co-Mo-W. Параметры шероховатости  $R_a$  и  $R_q$  на площади сечения  $20 \times 20$  мкм составляют для покрытия CoMoZr 0.1 и 0.2 соответственно, а для Co-Mo-W – в пять раз меньше – 0.02 и 0.04. Тем не менее, рельеф и степень развития поверхности, как было показано ранее [13, 14], благоприятны для каталитических процессов, не только проходящих через стадию адсорбции, но и реализующихся в диффузионном режиме.

Изучение электрохимического поведения покрытий сплавами позволяет заключить, что на анодных участках циклических вольтамперограмм (ЦВАГ) в интервале потенциалов окисления метанола наблюдается одна волна с четко выраженным предельным током. Сравнительный анализ ЦВАГ показывает, что активность электродов с покрытиями Co-Mo-W и Co-Mo-Zr (рис. 2, а) в реакции окисления метанола значительно выше, чем платины (рис. 2, б) и железосодержащих тернарных сплавов. Причем для покрытий Co-Mo-Zr высота пика в 2–2.5 раза превышает значение для Co-Mo-W. Такая повышенная активность электродов на основе тернарных сплавов может быть объяснена как геометрическим фактором, связанным с более высокой степенью развития поверхности, так и результатом синергетического эффекта сплавообразующих металлов, обладающих различной



энергией связи с кислородом. Необходимо отметить, что волна окисления метанола на сплавах симметрична относительно тока пика  $j_p$ , что может свидетельствовать об адсорбционном характере происходящих процессов.

Каталитический эффект электролитического сплава Co-Mo-Zr в реакции анодного окисления метанола в щелочном растворе подтверждается характером вольтамперограмм, полученных в фоновом рас-

творе 0,25 M NaOH (рис. 2, в, зависимость 1) и при введении 1 M CH<sub>3</sub>OH (рис. 2, в, зависимость 2).

Основные эффекты, наблюдаемые при прибавлении метанола к электролиту – смещение потенциала пика в положительную сторону и значительный рост пика анодного тока, свидетельствуют о том, что покрытие тернарным сплавом непосредственно участвует в реакции электроокисления метанола.

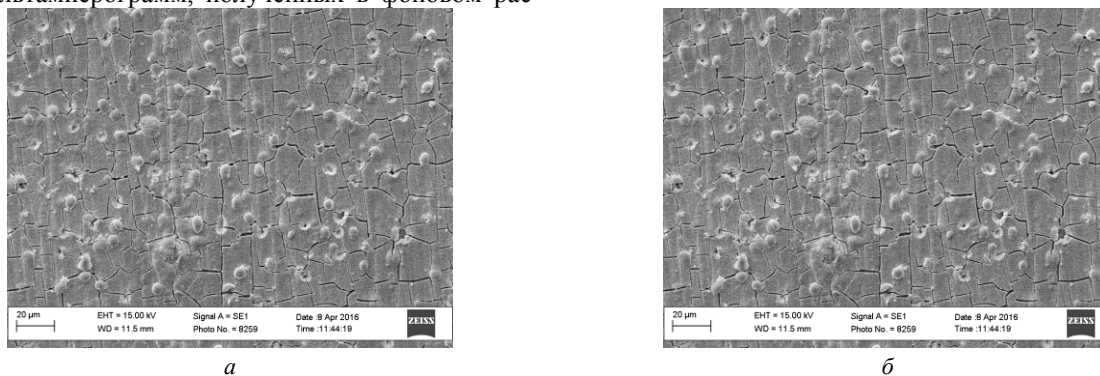


Рис. 1 – СЭМ покрытий CoMoZr (а) и CoMoW (б)

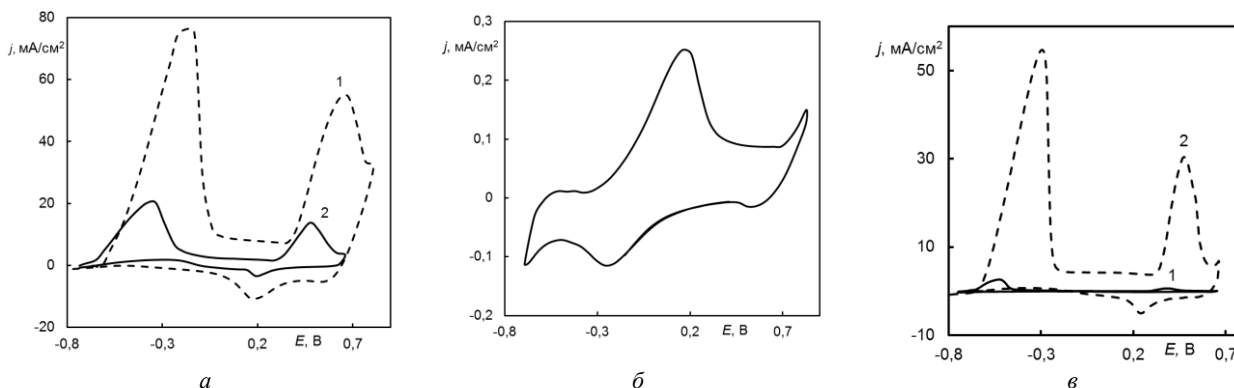


Рис. 2 – Циклические вольтамперограммы электроокисления метанола на электродах Co-Mo-Zr (1) и Co-Mo-W (2) (а), платине (б), а также зарегистрированные на электродах Co-Mo-Zr в растворах 0.25 M NaOH (1) и 0.25 M NaOH + 1 M CH<sub>3</sub>OH (2) (в)

Системное исследование природы и механизма электрокаталитического окисления метанола на электродах из тернарных сплавов позволило установить ряд закономерностей. Так, линейный характер характеристической зависимости  $\sqrt{j_p} = f(s)$  свидетельствует, что окисление метанола на Co-Mo-Zr и Co-Mo-W электродах контролируется диффузией. Следует отметить, что скорость развертки потенциала влияет на потенциалы пиков окисления и восстановления, причем с увеличением скорости сканирования эти значения сближаются.

Зависимость разности логарифмов тока пика от разности логарифмов скорости сканирования потенциала при постоянной концентрации метанола, т.е. линеаризованное выражение тока пика диффузионного процесса (критерий Семерано) составляет  $X_s = 0.60$  для первого цикла сканирования на сплаве Co-Mo-Zr и возрастает до  $X_s = 0.92$  – для шестого, что указывает на адсорбционные затруднения электродного процесса. Такое поведение характерно именно для гетерогенных каталитических реакций. В то же время критерий Семерано для сплава Co-Mo-W не изменяется при циклировании и состав-

ляет  $X_s = 0.50$ , что свидетельствует о замедленной химической или электрохимической стадии. В связи с этим и каталитический эффект Co-Mo-W ниже в сравнении с Co-Mo-Zr. Линейная зависимость тока пика при увеличении скорости развертки потенциала для сплава Co-Mo-Zr имеет положительный угловой коэффициент и для первого цикла сканирования потенциала проходит через начало координат, в то время как для сплава Co-Mo-W эта зависимость не является линейной. Потенциалы пиков  $E_p$  с увеличением скорости развертки потенциала смещаются в область положительных значений, и для электродов с покрытием Co-Mo-Zr линеаризуются в координатах  $E_p - lgs$ . Рассчитанные по уравнению Я. Гохштейна произведение коэффициента переноса на число электронов ( $\alpha z$ ) для сплава Co-Mo-Zr составляет 0.3, а для сплава Co-Mo-W – 1. Поляризационные зависимости окисления метанола на сплаве Co-Mo-Zr линеаризуются в координатах смешанной кинетики, указывая на необратимость рассматриваемого процесса.

О природе стадии, лимитирующей электродный процесс, можно судить и по характеру зависимости

отношения токов прямого  $I_a$  и обратного  $I_k$  пиков  $I_a/I_k$  от скорости развертки потенциала  $s$ . Отношение прямого и обратного токов с увеличением  $s$  проходит через максимум, оставаясь меньше единицы, причем прямой пик изменяется заметнее, чем обратный (табл. 1), что служит основанием для утверждения об адсорбции метанола на поверхности электрода. Установлено, что после восьмого цикла значения потенциалов и токов пиков для исследуемых сплавов не изменяются.

Таблица 1 – Влияние числа циклов развертки потенциала на ток пика окисления метанола

Ток пика, мА/см <sup>2</sup>	Номер цикла							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Прямой	46.5	30.0	26.2	24.0	21.0	19.4	17.0	16.0
Обратный	5.2	5.3	5.6	5.9	6.2	6.5	6.8	7.1

Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой электрокаталитической активности тернарных сплавов на основе кобальта, в частности Co–Mo–Zr, в реакции окисления метанола в щелочной среде. На основании проведенных исследований можно заключить, что замедленной стадией является реакция  $(\text{CH}_3\text{OH})_S \rightarrow (\text{HCHO})_S$ , что позволяет обеспечить циклирование процесса и препятствует образованию диоксида углерода.

Необходимым условием устойчивой работы каталитического покрытия является его высокая коррозионная стойкость. Из анализа спектров электродного импеданса электродов с покрытиями сплавами в координатах Найквиста (рис. 3, а) и Боде (рис. 3, б) можно заключить, что системы могут быть описаны модифицированной эквивалентной схемой Войта, характерной для мультифазных систем [8], которая включает R1 – сопротивление электролита, L – сопротивление индуктивности, CPE – элемент постоянной фазы (емкость границы раздела фаз), фарадеевское сопротивление  $R_f$ . Элементы CPE определяют фразность фаз, а сопротивление индуктивности обусловлено возникновением гальваномагнитного эффекта Холла в области высоких частот, характерного для металлов, образующих на поверхности гидратированные оксидные пленки переменной валентности. Возникновение гальваномагнитного эффекта подтверждается и переходом фазового угла в сторону положительных значений на диаграммах Боде.

При потенциале свободной коррозии глубинный показатель коррозии системы Co–Mo–W, вычисленный по значению фарадеевского сопротивления, составляет  $k_h < 0.05$  мм/год, отражая химическую стойкость материала. Сопротивление коррозии электрода с покрытием Co–Mo–Zr на порядок выше в сравнении с Co–Mo–W, о чем свидетельствует значение  $k_h < 0.01$  мм/год, очевидно в связи с включением резистивных стехиометрических оксидов циркония в состав поверхностных слоев, что позволяет считать такое покрытие весьма стойким.

Таким образом, высокие каталитическая активность и коррозионная стойкость покрытий Co–Mo–Zr позволяет их рассматривать как перспективные элект-

родные материалы химических источников тока, в частности топливных элементов.

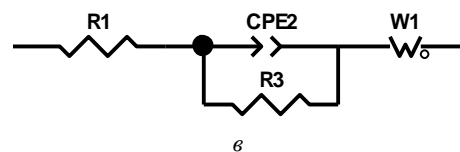
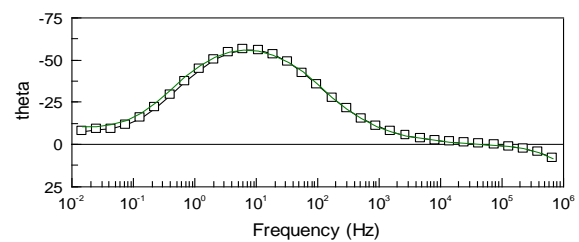
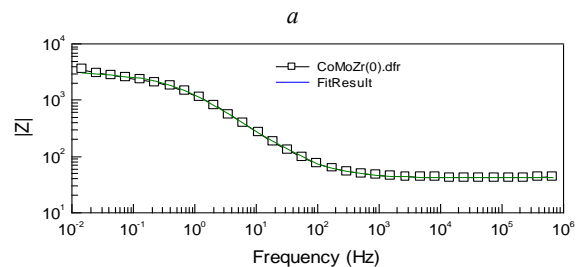
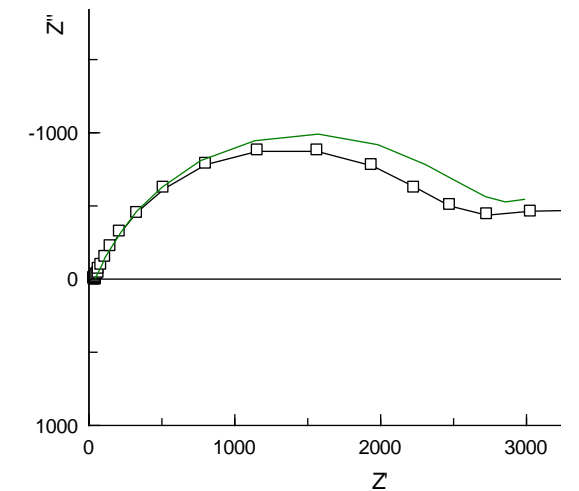


Рис. 3 – Спектры электродного импеданса электродов с покрытиями сплавом Co–Mo–Zr в координатах Найквиста (а) и Боде (б) и эквивалентная схема замещения (в)

**Выводы.** 1. Электролитические покрытия тернарными сплавами Co–Mo–W и Co–Mo–Zr, нанесенные из комплексных пирофосфатно-цитратных электролитов на подложки из стали 20 постоянным либо импульсным током при варьировании параметров электролиза отличаются равномерно развитой поверхностью, рельеф и степень развития которой благоприятны для реализации каталитических процессов.

2. На анодных участках циклических вольтамперограмм для исследованных сплавов в интервале потенциалов окисления метанола наблюдается одна волна с четко выраженным предельным током. Установлено, что активность электродов с покрытиями

Co–Mo–W и Co–Mo–Zr в реакции окисления метанола значительно выше, чем платины, причем для покрытия Co–Mo–Zr высота пика в 2–2.5 раза превышает аналогичное значение для Co–Mo–W. Повышенная активность покрытий тернарными сплавами обусловлена как геометрическим фактором, связанным с более высокой степенью развития поверхности, так и синергетическим эффектом сплавообразующих металлов, обладающих различной энергией связи с кислородом.

3. На основании анализа кинетических критериев установлено, что электрокаталитическое окисление метанола на исследованных сплавах протекает необратимо в режиме смешанной кинетики через стадии адсорбции реагента.

4. Покрытия тернарными сплавами Co–Mo–W и Co–Mo–Zr обладают высокой химической стойкостью в щелочных средах и по значению глубинного показателя коррозии могут быть отнесены к весьма стойким, что соответствует 4 и 3 баллам стойкости, соответственно, по десятибалльной шкале.

5. Высокие каталитическая активность и коррозионная стойкость покрытий тернарными сплавами Co–Mo–W и Co–Mo–Zr позволяет рассматривать их как перспективные электродные материалы химических источников тока, в частности проточных аккумуляторов и топливных элементов.

#### Список литературы

1. M. Ved', M. Glushkova, N. Sakhnenko Catalytic properties of binary and ternary alloys based on silver *Functional Material*, 2013, Vol. 20., № 1, pp. 87–91. <http://dx.doi.org/10.15407/fm20.01.087>
2. N. D. Sakhnenko, M. V. Ved', Yu. K. Hapon, and T. A. Nenastina, Functional Coatings of Ternary Alloys of Cobalt with Refractory Metals *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, Vol. 88, No. 12, pp. 1941–1945. doi 10.1134/S1070427215012006X
3. G. Yar-Mukhamedova, M. Ved', N. Sakhnenko, T. Nenastina, Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten, *Applied Surface Science*, 2018, Vol. 445, pp. 298–307. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.171
4. M. V. Ved', M.A. Kozziar, N. D. Sakhnenko, M.A. Slavkova, Functional properties of electrolytic alloys of Cobalt with Molybdenum and Zirconium *Functional materials*, 2016, Vol. 23, No 3, pp. 420-426. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/fm23.03.420>.
5. C. Lamy, J.-M. Leger, and S. Srinivasan *Direct Methanol Fuel Cells: From a Twentieth Century Electrochemist's Dream to a Twenty-first Century Emerging Technology* *Modern Aspects of Electrochemistry*, Number 34, edited by John O'M. Bockris et al. Kluwer Academic /Plenum Publishers, New York, 2001. pp 53-118
6. J. R. C. Salgado, E. Antolini, E.R. Gonzalez, Carbon supported Pt-Co alloys as methanol resistant oxygen-reduction electrocatalysts for direct methanol fuel cells, *Appl. Catal.*, 2005, B 57, pp. 283–290.
7. M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Y. Piljac, Kinetics and electrocatalysis of methanol oxidation on electrodeposited Pt and Pt70Ru30 catalysts, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 2004, vol. 7, pp. 179–190.
8. Maryna V. Ved', Nikolay D. Sakhnenko, Iryna Yu. Yermolenko, Tatyana A. Nenastina. Nanostructured Functional Coatings of Iron Family Metals with Refractory Elements. Chapter 1: in the book *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications*, Springer Proceedings in Physics 214, O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.). – Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, 2018, pp. 3–34. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_1).
9. E. Vernickaite, N. Tsyntsaru, H. Cesiulis Electrodeposited Co-W alloys and their prospects as effective anode for methanol oxidation in acidic media, *Surface & Coatings Technology*, 2016, Vol. 307, Part C, pp. 1322–1328
10. A.V. Tripković, K.D. Popović, J.D. Lović, V.M. Jovanović, A. Kowal, Methanol oxidation at platinum electrodes in alkaline solution: comparison between supported catalysts and model systems, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 572, pp. 119–128.
11. A. V. Karakurkchi, M. V. Ved', I. Yu. Ermolenko, and N. D. Sakhnenko Electrochemical Deposition of Fe–Mo–W Alloy Coatings from Citrate Electrolyte, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2016, Vol. 52, No. 1, pp. 43–49. DOI: 10.3103/S1068375516010087
12. M. V. Ved', M. D. Sakhnenko, H. V. Karakurkchi, I. Yu. Ermolenko, L. P. Fomina, Functional Properties of Fe–Mo and Fe–Mo–W Galvanic Alloys // *Materials Science*. – 2016. – V. 51, No 5. – pp. 701-710. DOI:10.1007/s11003-016-9893-5
13. M. V. Ved', M. D. Sakhnenko, O. V. Bohoyavlens'ka, T. O. Nenastina. Modeling of the surface treatment of passive metals *Materials science*, 2008, Vol. 44, No 1, pp. 79–86. DOI: 10.1007/s11003-008-9046-6
14. I. Yu. Yermolenko, M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, L. P. Fomina, I. G. Shipkova, Galvanic ternary Fe-Co-W coatings: structure, composition and magnetic properties, *Functional materials*, 2018, Vol. 25, No. 2, pp. 274-281 <https://doi.org/10.15407/fm25.02.274>.

Надійшло (received) 29.10.2018

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Ненастіна Тетяна Олександрівна (Nenastina Tatiana Aleksandrovna)** – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, доцент кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, Харків; тел.: (050) 971-99-15, e-mail: nenastina@ukr.net

**Ведь Марина Віталіївна (Ved' Maryna Vitaliyivna)** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Харків; тел.: (057) 707–61–04, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

**Сахненко Микола Дмитрович (Sakhnenko Nikolay Dmytrovych)** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії, Харків, тел.: (057) 707-63–27, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

**Проскуріна Валерія Олегівна (Proskurina Valeria Olegovna)** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент кафедри загальної та неорганічної хімії, Харків; тел.: (057) 707–68–20, e-mail: voproskurina@gmail.com

**Ермоленко Ірина Юрївна (Yermolenko Irina Yurievna)** – кандидат технічних наук, Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник, Харків; тел.: (063) 417–35–44, e-mail: kirilesha72@gmail.com.

**Ю. І. САЧАНОВА, М. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, І. Ю. ЄРМОЛЕНКО**

### **БАЗОВІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСНИХ ЦИТРАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА (III) ДЛЯ ОТРИМАННЯ ТОНКОШАРОВИХ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИВІВ**

В статті наведено результати досліджень базових параметрів комплексних цитратних електролітів на основі заліза (III) для нанесення тернарних сплавів з кобальтом і молібденом. Метою роботи було визначення експлуатаційних показників електроліту, таких як стійкість, в'язкість, електропровідність і буферна ємність, а також встановлення залежності їх зміни під дією важливого зовнішнього чинника – температури. Із застосуванням кондуктометричного методу було встановлено, що з підвищенням температури електропровідність електролітів прогнозовано зростає, а досліджувані розчини є сильними електролітами. Отримані значення енергії активації питомої електропровідності знаходяться в інтервалі 694–965 Дж/моль. Встановлено залежність коефіцієнта в'язкості електролітів від температури, зміна якого також узгоджується з основами теорії розчинів електролітів. На основі отриманих результатів визначено енергію активації молекулярного стрибка. Титриметричними дослідженнями було оцінено буферні властивості цитратних електролітів та проведено співставлення отриманих результатів з властивостями відомих електролітів для електроосадження гальванічних покриттів сплавами іншого складу.

**Ключові слова:** комплексні електроліти, залізо, кобальт, молібден, буферна ємність, електропровідність, в'язкість, температурний коефіцієнт, енергія активації.

**Ю. И. САЧАНОВА, Н. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, И. Ю. ЕРМОЛЕНКО**

### **БАЗОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСНЫХ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА (III) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОСЛОЙНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

В статье приведены результаты исследований базовых параметров комплексных цитратных электролитов на основе железа (III) для нанесения тернарных сплавов с кобальтом и молибденом. Целью работы было определение эксплуатационных показателей электролита, таких как устойчивость, вязкость, электропроводность и буферная емкость, а также установление зависимости их изменения под действием важного внешнего фактора - температуры. С использованием кондуктометрического метода было установлено, что с повышением температуры электропроводность электролитов прогнозируемо растет, а исследуемые растворы являются сильными электролитами. Полученные значения энергии активации удельной электропроводности находятся в интервале 694–965 Дж/моль. Установлена зависимость коэффициента вязкости электролитов от температуры, изменение которого также согласуется с основами теории растворов электролитов. На основе полученных результатов определено энергию активации молекулярного прыжка. Титриметрическими исследованиями было оценено буферные свойства цитратных электролитов и приведено сопоставление полученных результатов со свойствами известных электролитов для электроосаждения гальванических покрытий сплавами другого состава.

**Ключевые слова:** комплексные электролиты, железо, кобальт, молибден, буферная емкость, электропроводность, вязкость, температурный коэффициент, энергия активации.

**YU. I. SACHANOVA, N. D. SAKHNENKO, M. V. VED', I. YU. YERMOLENKO**

### **BASIC CHARACTERISTICS OF THE COMPLEX CITRATE ELECTROLYTES ON THE BASIS OF IRON (III) FOR OBTAINING THIN-LAYER GALVANIC COATINGS**

The article presents the results of studies of basic parameters of complex citrate electrolytes based on iron (III) for the application of ternary alloys with cobalt and molybdenum. The aim of the work was to determine the performance of the electrolyte, such as stability, viscosity, electrical conductivity and buffer capacity, as well as to establish the dependence of their change under the action of an important external factor - temperature. Using the conductometric method, it was found that with an increase in temperature the electrical conductivity of electrolytes predictably grows, and the solutions under study are strong electrolytes. The obtained values of the activation energy of conductivity are in the range of 694–965 J/mol. The dependence of the viscosity of electrolytes on temperature is established, the change of which also agrees with the fundamentals of the theory of electrolyte solutions. Based on the results obtained, the activation energy of the molecular jump is determined. Titrimetric studies evaluated the buffer properties of citrate electrolytes and compared the results obtained with the properties of known electrolytes for electrodeposition of electroplated coatings with alloys of a different composition.

**Keywords:** complex electrolytes, iron, cobalt, molybdenum, buffer capacity, electrical conductivity, viscosity, temperature coefficient, activation energy.

**Вступ.** Розробка технологій осадження нових сплавів є предметом особливого інтересу в зв'язку з сучасною тенденцією до витіснення індивідуальних металів і заміни їх сплавами, які мають більш широкий спектр властивостей. Синтез функціональних тонкошарових покриттів із принципово покращеним комплексом властивостей являє значний інтерес для наукової спільноти. Численні спроби вирішити проблеми, пов'язані з поліпшенням властивостей поверхні виробів та продовженням терміну служби нерозривні з боротьбою зі зношуванням поверхні та її корозійним руйнуванням. Серед різноманітних способів та методів вирішення цієї задачі особливе місце посідає електроосадження гальванічних покриттів

сплавами [1]. Затребуваним серед методів для отримання захисних та зміцнювальних матеріалів вважається хромування. Але, не зважаючи на їх розповсюдження в практичній гальванохімії, електроліти хромування мають головний недолік – токсичність та високу собівартість. Це спонукає науковців до розробки нових електролітів, головним чином комплексних, які б були екологічно безпечнішими, з не менш високою продуктивністю розчинів та достатньою конкурентоспроможністю.

Серед сплавів особливе місце посідають сплави на основі металів групи заліза [2–5], які також характеризуються високою мікротвердістю, підвищеними захисними властивостями.

© Ю. І. Сачанова, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, М. Ю. Єрмоленко, 2018

Значним попитом серед гальванічних покриттів у сучасному електрохімічному матеріалознавстві користуються покриття багатоконпонентними сплавами, леговані тугоплавкими металами, серед яких затребуваними вбачаються вольфрам, молібден, ванадій. Наразі інтерес до їх застосування базується на використанні цих елементів для легування сталей, що суттєво впливає на функціональний арсенал останніх.

Слід підкреслити, що окрім головного результату – можливості отримати поліпшені тонкошарові покриття – електролітам повинні бути притаманні такі характеристики, як стабільність, стійкість та продуктивність. Саме цьому важливе значення має розробка новітніх електролітів для осадження гальванічних сплавів з покращеними фізико-хімічними і фізико-механічними характеристиками. Виходячи з цього, об'єктом дослідження був обраний комплексний електроліт на основі заліза, кобальту та тугоплавкого компоненту - молібдену.

Метою роботи було дослідження базових характеристик комплексних електролітів, а саме електропровідності, буферної ємності та в'язкості та їх температурної залежності, оскільки означені параметри розчинів є визначальними при отриманні функціональних покриттів гальванічними сплавами.

**Методика.** Для формування покриттів сплавами варійованого складу було використано солі заліза (III) і кобальту (II), а в ролі легувальної добавки до складу розчинів вводили молібдат-іони. Як ліганд застосовано цитрат натрію, який утворює міцні комплекси із означеними металами [6, 7]. До складу електролітів також вводили сульфат натрію, як добавку, що суттєво підвищує електропровідність, та боратну кислоту, яка визначає буферну ємність робочих розчинів. В процесі приготування електролітів варіювали вміст сульфату заліза (III) та цитрат натрію, залишаючи вміст інших складових розчину сталими (табл. 1).

Таблиця 1 – Вміст варійованих компонентів електролітів, моль/дм<sup>3</sup>

Електроліт	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> B O <sub>3</sub>
1	0,075	0,15	0,05	0,4	0,15	0,1
2	0,075	0,15	0,05	0,5	0,15	0,1
3	0,05	0,15	0,05	0,4	0,15	0,1

Для приготування комплексного цитратного електроліту використовували хімічні реагенти кваліфікації «ч.д.а» та «х.ч.».

Вимірювання електропровідності електролітів здійснювали за допомогою кондуктометра ULAB MP513 LabConductivityMeter наступної комплектації: 2301T-M пластиковий електрод вимірювання провідності (K = 1 АТС), гнучкий тримач для електродів моделі 602, програмована мішалка моделі 901, програмне забезпечення RS-232. Дослідження проводили в об'ємі електроліту V=25 мл при температурах 23–28 °С, що відповідає робочому температурному діапазону електроосадження покриттів.

Для опису температурної залежності питомої

електропровідності (ПЕ) розчинів електролітів зазвичай використовують рівняння Ареніуса:

$$\kappa = A \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right), \quad (1)$$

де  $E_k$  – енергія активації ПЕ,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – абсолютна температура.

Енергію активації ПЕ при температурі  $T_2$  розраховували за результатами вимірювань електропровідності розчинів електролітів  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$ ,  $\kappa_3$  при температурах  $T_1, T_2, T_3$  згідно виразу:

$$E_k = RT_2^2 \cdot \frac{\kappa_3 - \kappa_1}{\kappa_2(T_3 - T_1)} \quad (2)$$

де  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – абсолютна температура,  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$ ,  $\kappa_3$  – значення ПЕ.

Визначення в'язкості електролітів проводили віскозиметром типу ВПЖ-2 із діаметром капіляра 1,31 мм із використанням термостатованої комірки в інтервалі температур 15–65 °С. Кінематичну в'язкість розраховували за формулою:

$$V = 0,3419 \cdot \frac{g}{980,7} \cdot t, \quad (3)$$

де  $V$  – кінематична в'язкість електроліту, сСт;  $g$  – прискорення сили тяжіння в місці вимірювання, см/с<sup>2</sup>;  $t$  – час витікання рідини, с.

Визначення буферної ємності проводили шляхом титрування досліджуваних розчинів сильною кислотою (с(HCl)=0,1 моль/дм<sup>3</sup>) та лугом (с(NaOH) = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>), об'єм яких для кожного вимірювання складав 10 мл. Вимірювання проводили в термостатованій комірці при температурі 25 °С із магнітною мішалкою ММ-5.

Контроль кислотності електролітів проводили із застосуванням приладу рН-150М зі скляним електродом ЕСЛ-6307.

**Обговорення результатів.** Результати вимірювань електропровідності досліджуваних електролітів у температурному діапазоні (23–28 °С) наведені в табл. 2. Температурний діапазон досліджень відповідає оптимальним значенням температури в процесі електроосадження покриттів. Дослідження електропровідності показали, що із зростанням температури електропровідність прогнозовано зростає.

Для порівняння з експериментально вимірними у табл. 2 наведено значення електропровідності сильних електролітів оксалатно-сульфатного хромування [8] та стандартного електроліту нікелювання [9]. Сенс порівняльного аналізу полягає в тому, що для означених видів електролітів зростання електропровідності з підвищенням температури узгоджується з теоретичними основами електрохімії [10]. Розрахована з використанням (2) енергія активації питомої електропровідності для досліджуваних електролітів становить 694–965 Дж/моль.

На підставі отриманих результатів можна стверджувати, що комплексні цитратні електроліти для отримання тернарних сплавів є достатньо сильними електролітами, чим і пояснюється їх висока розсіювальна здатність [11]. Найвищими значеннями електро-

провідності характеризуються електроліти із меншим вмістом сульфату феруму.

Таблиця 2 – Електропровідність електролітів

Електроліт	Електропровідність, См/м		
	$t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$
1	5,64	5,85	6,02
2	6,65	6,83	6,99
3	6,91	7,22	7,41
Оксалатно-сульфатний електроліт хромування [6]	6,1 – 6,65		
Стандартний електроліт нікелювання (електроліт Уотса) [7]	5,6 – 7,9		

При осадженні гальванічних сплавів одним з основних факторів, який впливає на швидкість осадження сплаву, склад і якість осаду, є рН розчинів, тому важливою характеристикою електролітів є здатність до незмінності водневого показника протягом значного терміну роботи. Встановлення значень буферної ємності цитратних електролітів показало, що при додаванні 10 мл кислоти водневий показник зменшується у діапазоні 4,8–4,25, а при титруванні лугом – підвищується – з 4,5 до 5,4. Для порівняння експериментальних та хрестоматійних значень приведені табл. 3 і табл. 4 [12].

Отримані результати надають можливість говорити про властивість комплексних електролітів достатньо стійко зберігати постійність, тобто концентрації водневих іонів як при додаванні кислот, так і лугу.

Таблиця 3 – Значення буферної ємності досліджуваних електролітів

Номер електроліту	Буферна ємність електролітів, моль/дм <sup>3</sup>	
	При титруванні $V_{\text{кисл}}$	При титруванні $V_{\text{луг}}$
1	0,0844	0,094
2	0,0801	0,044
3	0,0513	0,0667

Таблиця 4 – Буферна ємність стандартних буферних розчинів [12].

Склад електроліту	Буферна ємність електролітів, моль/ дм <sup>3</sup>
Калію тетраоксалат, 0,05	0,070
Калію тартрат, 0,034	0,027
Калію фталат, 0,05	0,016
Кальцію гідроксид нас., 0,0203	0,09

При вимірюванні в'язкості електролітів було встановлено закономірне її зменшення при підвищенні температури (рис. 1).

Емпіричну залежність коефіцієнта в'язкості електролітів від температури, яка базується на основі вакансійної моделі рідини [13] відповідає формулі:

$$\eta = C \cdot e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (4)$$

де  $k$  – стала Больцмана, Дж·К<sup>-1</sup>  $T$  – температура, К;  $C$  – практично не залежний від температури множник, який можна вважати константою.

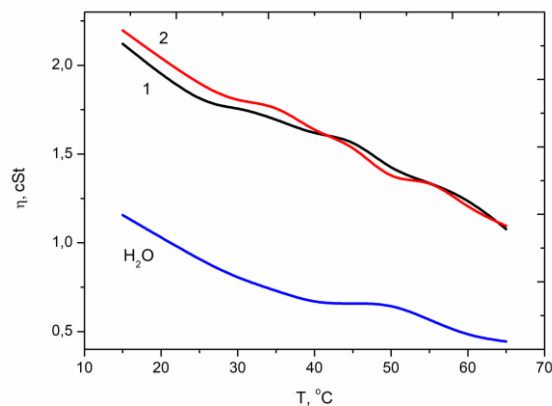


Рис. 1 – Вплив температури на в'язкість розчинів

З цієї формули витікає простий спосіб вимірювання енергії активації. Для цього було побудовано графічну залежність  $\ln \eta - 1$ , яка повинна бути лінійною:

$$\ln \eta = \text{const} + \frac{\varepsilon}{k} \left( \frac{1}{T} \right) = A \left( \frac{1}{T} \right) + B \quad (5)$$

Кутовий коефіцієнт нахилу  $A$  даної прямої дозволяє знайти значення енергії активації в'язкої течії:

$$\varepsilon = kA \quad (6)$$

Розраховане значення енергії активації для досліджуваних електролітів становить 3,43-3,68 еВ.

**Висновки.** Досліджено вплив температурного фактора на головні фізико-хімічні властивості комплексних цитратних електролітів осадження тернарних сплавів: електропровідність, буферну ємність і в'язкість.

Встановлено, що з підвищенням температури електропровідність електролітів прогнозовано зростає і досліджувані розчини є сильними електролітами.

Експериментально визначено значення буферної ємності для цитратних електролітів, доведено їх високу буферну ємність, тобто здатність зберігати стійкість до зміни рН.

Досліджено температурний коефіцієнт в'язкості електролітів, із застосування якого розраховано енергію активації в'язкої течії.

#### Список літератури:

- Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. Москва: Химия, 1979. 359 с.
- Tsytaru N. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals / N. Tsytaru, H. Cesulius, M. Donten, J. Sort, E. Pellicer, E.J. Podlaha-Murphy // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2012. V. 48, No. 6. P. 491–520.
- Podlaha E.J. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron / E.J. Podlaha, D. Landolt // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144, No. 5. P. 1672–1680.
- Subramania A. Technical Communication electrocatalytic cobalt-molybdenum alloy deposits/ A. Subramania, A.R. Priya Sathiyar, V.S. Muralidharan // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32, № 14. P. 2843 – 2847.
- Yermolenko I.Yu. Composition, Morphology, and Topography of Galvanic Coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo / [I.Yu. Yermolenko, M.V. Ved, N.D. Sakhnenko, Y.I. Sachanova] // Nanoscale Research Letters. 2017. Vol. 12. P. 352.
- Єрмоленко І.Ю. Електролітичні покриття сплавами заліза для зміцнення і захисту поверхні: монографія / Г.В. Каракуркі,

- М.В. Вєдь, І.Ю. Єрмоленко, М.Д. Сахненко. Харків: ФОП Панов А.М. 2017. 200 с.
- Пат.на корисну модель 108610 Україна, МПК C25D 3/56 (2006.01). Електроліт для нанесення покриттів сплавом залізо-кобальт-молібден / Єрмоленко І.Ю., Вєдь М.В., Сахненко М.Д., Сачанова Ю.І., Каракуркчі Г.В., Зюбанова С.І.; заявник і патентовласник НТУ «ХПІ». u2016 00398; заявл. 18.01.2016; опубл. 25.07.2016, Бюл. № 14.
  - Р. К. Салахова, В. В. Семеновичев, А. Б. Тихообразов Исследование удельной электропроводности электролитов хромирования и никелирования // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. С.: 2014. № 3. с. 70–78.
  - Кузнецов Ю.И. Прогресс в ингибировании коррозии металлов и модификация нанослоев на металлах/ Коррозия: материалы, защита. 2011. № 1. С. 1–10.
  - Багоцкий В. С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988. 400 с.
  - Сачанова Ю. І. Дослідження впливу густини струму на розсіювальну здатність комплексного електроліту, вихід за струмом та склад покриттів сплавами Fe–Co–Mo / Ю. І. Сачанова, М. Д. Сахненко, М. В. Вєдь, І. Ю. Єрмоленко / Вісник НТУ «ХПІ». Х.: НТУ «ХПІ». 2018. № 18. с. 85–88.
  - ДСТУ 8145:2015. Реактиви та особливо чисті речовини. Методи готування буферних розчинів / Нац. Стандарт України. Київ: Державне підприємство «Український науково-дослідний і навчальний центр проблем стандартизації, сертифікації та якості», 2016. 23 с.
  - Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. С. 221–229.
- References (transliterated)**
- Kudrjavcev N. T. Elektroliticheskie pokrytija metallami. Moskva: Himija, 1979. P 359.
  - Tsyntsaru N. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals / N. Tsyntsaru, H. Cesiulis, M. Donten, J. Sort, E. Pellicer, E. J. Podlaha-Murphy // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2012. V. 48, No. 6. pp. 491–520.
  - Podlaha E.J. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron / E.J. Podlaha, D. Landolt // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144, No. 5. P. 1672–1680.
  - Subramania A. Technical Communication electrocatalytic cobalt-molibdenum alloy deposits / A. Subramania, A.R. Priya Sathiya, V. S. Muralidharan// Int. J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32, № 14. pp. 2843 – 2847.
  - Yermolenko I.Yu. Composition, Morphology, and Topography of Galvanic Coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo / [I. Yu. Yermolenko, M. V. Ved, N. D. Sakhnenko, Y. I. Sachanova] // Nanoscale Research Letters. 2017. Vol. 12. P. 352.
  - Yermolenko I. Yu. Elektrolitichni pokryttja splavami zaliza dlja zmicennnja i zahistu poverhni : monografija / G. V. Karakurkchi, M. V. Ved', I.Yu. Yermolenko, M. D Sahnenko. – Harkiv: FOP Panov A.M., 2017. P 200.
  - Pat.na korisnu model' 108610 Ukraina, MПК C25D 3/56 (2006.01). Elektrolit dlja nanesennja pokryttiv splavom zalizo-kobal't-molibden / Yermolenko I. Yu., Ved' M. V., Sahnenko M. D., Sachanova Yu. I., Karakurkchi G. V., Ziubanova S. I.; zajavnik i patentovlasnik NTU «HPІ». u2016 00398; zajavl. 18.01.2016; opubl. 25.07.2016, Bjul. № 14.
  - R. K. Salahova, V. V. Semenychev, A. B. Tihoobrazov Issledovanie udel'noj jelektroprovodnosti jelektrolitov hromirovanija i nikelirovaniya // Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo ajerokosmicheskogo universiteta. S.: 2014. № 3. pp. 70–78.
  - Kuznecov Yu.I. Progress v ingibirovanii korrozii metallov i modifikacija nanoslojev na metallah/ Korrozija: materialy, zashhita. 2011. № 1. pp. 1–10.
  - Bagockij V. S. Osnovy jelektrohiiii. M.: Himija, 1988. 400 P.
  - Sachanova Ju. I. Doslidzhennja vplivu gustini strumu na rozsijuval'nu zdatnist' kompleksnogo elektrolitu, vihid za strumom ta sklad pokrytiv splavami Fe-Co-Mo / Yu.I.Sachanova, M. D. Sahnenko, M.bV. Ved', I.bYu. Ermolenko /Visnik NTU «HPІ». H.: NTU «HPІ». 2018. № 18. pp. 85–88.
  - DSTU 8145:2015. Reaktivni ta osoblivo chisti rechovini. Metodi gotuvannja bufernih rozchiniv / Nac. Standart Ukraini. Kiiv: Derzhavne pidpriemstvo «Ukrains'kij naukovo-doslidnij i navchal'nij centr problem standartizacii, sertifikacii ta jakosti», 2016. P 23.
  - Frenkel' Ja. I. Kineticheskaja teorija zhidkостей. L.: Nauka, 1975. pp. 221–229.

Надійшла (received) 15.10.2018

### **Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors**

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

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

**Єрмоленко Ірина Юрійівна (Єрмоленко Ирина Юрьевна, Yermolenko Irina Yuriyevna)** – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник, Харків, тел. (050) 302–05–34, e-mail: kirilesha72@gmail.com

**Сачанова Юлія Іванівна (Сачанова Юлия Ивановна, Sachanova Yuliia Ivanovna)** – аспірант, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник, Харків, тел. (095) 854–75–94, e-mail: organick@ukr.net.

*А. С. САВЕНКОВ, І. М. РИЩЕНКО, Л. В. СОЛОВЕЙ, Т. Ю. СЕМЕНЦОВА*

### ДОСЛІДЖЕННЯ АЗОТНО-ФОСФОРНИХ РОЗЧИНІВ

В роботі створена дослідна установка отримання азотно-фосфорних розчинів з використанням у якості сировини: поліфосфорної кислоти (85 %) і гідрата амоніаку (25 %). Розроблено методику експеримента, послідовність уведення реагентів та аналіз складу отриманого розчину. Досліджено вплив концентрації фосфорної кислоти та температури на коефіцієнт конверсії  $P_2O_5$  при взаємодії з гідратом амоніаку, встановлено його максимальне значення і визначені їх раціональні параметри. Встановлено реакції, які перебігають при взаємодії реагентів, визначено механізм і склад розчину, який включає  $NH_4H_2PO_4$ ,  $NH_4_2HPO_4$ ,  $NH_4_2H_2P_2O_7$ ,  $NH_4_3HP_2O_7$ ,  $NH_4_4P_2O_7$  і  $H_2O$ . У твердій фазі утворились  $NH_4_2HPO_4$  та  $NH_4_3PO_4 \cdot H_2O$  загальною кількістю  $\sim 40$  %. Визначені раціональні технологічні параметри процесу взаємодії: температура – 293–308 К; час реакції –1–4с, інтенсивність перемішування  $Re = 120–200$ ; відношення  $NH_3 \cdot H_2O$  до  $H_3PO_4$  – 40:60; 50:50; 60:40, концентрація  $H_3PO_4$  – 70–85 % мас.

**Ключові слова:** поліфосфорна кислота, гідрат амоніаку, азотно-фосфорний розчин, технологічні параметри, експериментальна установка.

### *А. С. САВЕНКОВ, І. М. РИЩЕНКО, Л. В. СОЛОВЕЙ, Т. Ю. СЕМЕНЦОВА* ИССЛЕДОВАНИЕ АЗОТНО-ФОСФОРНЫХ РАСТВОРОВ

В работе создана опытная установка получения азотно-фосфорных растворов с использованием в качестве сырья: полифосфорной кислоты (85 %) и гидрата аммиака (25 %). Разработана методика эксперимента, последовательность введения реагентов и анализ состава полученного раствора. Исследовано влияние концентрации фосфорной кислоты и температуры на коэффициент конверсии  $P_2O_5$  при взаимодействии с гидратом аммиака, установлено его максимальное значение и определены их рациональные параметры. Установлены реакции, протекающие при взаимодействии реагентов, определен механизм и состав раствора, включающий  $NH_4H_2PO_4$ ,  $NH_4_2HPO_4$ ,  $NH_4_2H_2P_2O_7$ ,  $NH_4_3HP_2O_7$ ,  $NH_4_4P_2O_7$  и  $H_2O$ . В твердой фазе образовались  $NH_4_2HPO_4$  и  $NH_4_3PO_4 \cdot H_2O$  в общем количестве  $\sim 40$  %. Определены рациональные технологические параметры процесса взаимодействия: температура – 293–308 К; время реакции –1–4с, интенсивность перемешивания  $Re = 120–200$ ; отношение  $NH_3 \cdot H_2O$  к  $H_3PO_4$  – 40:60; 50:50; 60:40, концентрация  $H_3PO_4$  – 70–85 % масс.

**Ключевые слова:** полифосфорная кислота, гидрат аммиака, азотно-фосфорный раствор, технологические параметры, экспериментальная установка.

### *A. S. SAVENKOV, I. M. RYSHCHENKO, L. V. SOLOVEY, T. U. SEMENSOVA* RESEARCHES OF NITROGEN-PHOSPHORUS SOLUTIONS

A pilot plant for producing nitrogen-phosphorus solutions is created. Polyphosphoric acid (85 %) and ammonia hydrate (25 %) are used as the original substance. The methodology of the experiment and reagents input sequence are developed, the analysis of the resulting solution composition is carried out. The effect of phosphoric acid concentration and temperature on the conversion coefficient  $P_2O_5$  of the interaction with ammonia hydrate is determined, the maximum value and rational set of parameters are determined. The reactions that occur during the interaction of reagents are determined, the mechanism and composition of the solution, which includes  $NH_4H_2PO_4$ ,  $NH_4_2HPO_4$ ,  $NH_4_2H_2P_2O_7$ ,  $NH_4_3HP_2O_7$ ,  $NH_4_4P_2O_7$  and  $H_2O$ , is defined. In the solid phase  $\sim 40$  % of  $NH_4_2HPO_4$  and  $NH_4_3PO_4 \cdot H_2O$  are also formed as total amount. The following rational technological parameters of the interaction process are determined: temperature, 293–308 K; reaction time –1–4 s, mixing intensity  $Re = 120–200$ ; relation  $NH_3 \cdot H_2O$  to  $H_3PO_4$  – 40:60; 50:50; 60:40, concentration  $H_3PO_4$  – 70–85 %.

**Keywords:** polyphosphoric acid, ammonia hydrate, nitrogen-phosphorus solution, technological parameters, experimental installation.

**Вступ.** Дослідження в області виробництва та споживання рідких комплексних добрив (РКД) свідчать про зростаючу їх роль в сільському господарстві. Для виробництва РКД найбільший розвиток отримали методи, засновані на переробці термічної і екстракційної фосфорних кислот, екстракційної та термічної поліфосфорних кислот з високим (60–80 %) і низьким ((25–40) %) коефіцієнтом конверсії  $P_2O_5$ . За всіма способами виробництва РКД отримують в результаті взаємодії рідких, твердих і газоподібних компонентів, наприклад ортофосфорної ((30–54) %  $P_2O_5$ ) або поліфосфорною ((70–80) %  $P_2O_5$ ) кислоти, розчинів карбаміду і аміачної селітри ((26–32) % N), карбаміду (46 % N), аміаку (82 % N).

В літературних джерелах були відсутні дані по отриманні найбільш затребуваних азотно-фосфорних розчинів. Для проведення досліджень було використано

найбільш доступну сировину: амоніачну воду  $NH_3 \cdot H_2O$  та фосфорну кислоту і була створена установка та наведена на рис. 1.

**Методика експерименту.** Методика проведення експерименту наступна: фосфорна кислота (85 %) для експерименту поступає в збірник фосфорної кислоти 2, звідки відбувається її подальше дозування; аміачна вода (25 %) для експерименту поступає в збірник аміачної води 3, звідки відбувається її подальше дозування; аміак для експерименту зберігається та дозується з балонів 4 ємністю 20–50 дм<sup>3</sup>. Кожен з потоків сировини дозується вентилями 5 та проходить через терморегулятори 6, де проходить підігрів до необхідної температури (318 К), після чого сировина потрапляє до реактора нейтралізатора 1. Аміачна вода та фосфорна кислота подаються в реактор нейтралізатор зверху, а аміак знизу для кращого контакту газової та

© А. С. Савенков, І. М. Рищенко, Л. В. Соловей, Т. Ю. Семенцова, 2018



рідинної фази, також в реакторі для уловлювання аміаку передбачено зрошення водою. Після реагування сировини з реактора виходить РКД та направляється до рН-метру 7 та електрохімічного аналізатора, де відбувається аналіз готового продукту. Готове РКД зберігається в збірнику 9. Методика експерименту була наступна. Приготовлені ваговим методом розчини гідрату аміаку і фосфорної кислоти, перемішували при відповідній температурі і вимірювали час, рН і склад розчинів та його температуру. Аналіз складу розчинів в молекулярному так і в іонному виконували калориметричеські, рН-потенціометричеські і аналітичними

методами згідно ДСТУ.

В процесі дослідження зміними були наступні параметри:

1. С  $H_3PO_4$  – 70–85 % мас.;
2. С  $NH_3 \cdot H_2O$  = 25 % мас.;
3. Відношення  $NH_3 \cdot H_2O : H_3PO_4$  = 40÷60; 50÷50; 60÷40;
4. Температура, К: 293 – 298 – 303 – 308;
5. Інтенсивність перемішування Re 80–120–160–200;
6. Час взаємодії, сек: 1 – 2 – 3 – 4 сек.

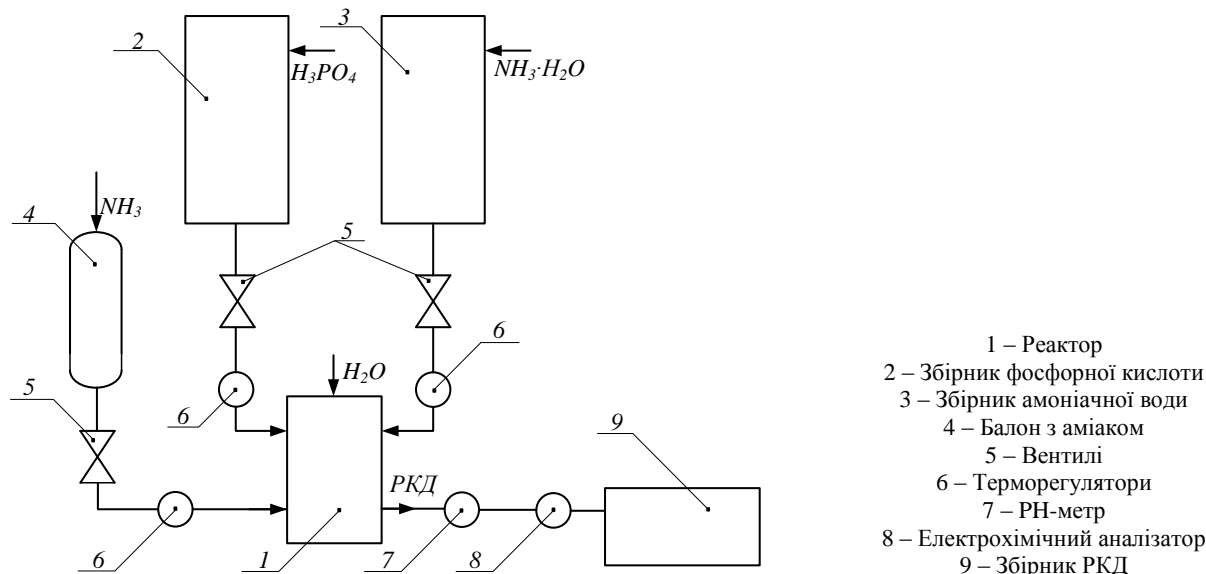


Рис. 1 – Принципова схема установки для лабораторних досліджень

В табл. 1 наведені експериментальні дослідження за наступними параметрами С ( $H_3PO_4$ ) – 85 % мас.; С ( $NH_3 \cdot H_2O$ ) = 12 і 25 % мас.; температура, К: 293 і 303; інтенсивність перемішування Re = 80.

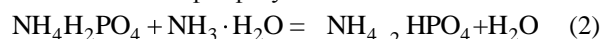
Таблиця 1 – Фрагмент експериментальних даних

Компоненти, кг	Варіант 1 293К, рН = 6	Варіант 2 303К, рН = 8
$NH_3$	25,2	12,5
$H_3PO_4$	48,22	26,5
$H_2O$	34,6	61,0
Рідка фаза		
$NH_4H_2PO_4$	1,07	0,071
$H_2O$	31,22	50,66
$NH_4_2HPO_4$	14,37	9,79
$NH_4_2H_2P_2O_7$	0,4	0,012
$NH_4_3HP_2O_7$	8,75	0,069
$NH_4_4P_2O_7$	1,03	0,382
Тверда фаза		
$NH_4_2HPO_4$	27,45	—
$NH_4_3PO_4 \cdot H_2O$	15,71	38,98

Ці дані можливо пояснити тим, що при досягнення рН до 2,5 відбувається реакція:



подальша нейтралізація до 5,5 призводить до отримання моноамонійфосфату:



При проведенні подальших серій експериментів, було встановлено, що при взаємодії з гідратом аміаку з підвищенням концентрації фосфорної кислоти та при інших рівних умовах коефіцієнт конверсії  $P_2O_5$  змінюється. В зв'язку з цим було проведено дослід, метою якого є визначення оптимальної концентрації фосфорної кислоти для отримання РКД. Дослід проводили при постійній температурі 333 К та мольному співвідношенні  $NH_3 : P_2O_5 = 1 : 1$ . Для дослідів брали кислоту різної концентрації. Данні експерименту наведені в таблиці 2.

На рис. 2 наведена залежність коефіцієнта конверсії  $P_2O_5$  від концентрації фосфорної кислоти, згідно отриманих даних видно, що при збільшенні концентрації кислоти збільшується коефіцієнт конверсії, для подальшого проведення експерименту будемо вивчати фосфорну кислоту з концентрацією 85 %. З підвищенням температури в реакторі та при інших рівних умовах ступінь конверсії кислоти аміаком змінюється. В зв'язку з цим було проведено дослід метою якого є визначення оптимальної температури в реак-

торі отримання РКД. Дослід проводили при постійних концентраціях реагентів та мольному співвідношенні  $\text{NH}_3:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$ . В досліді змінювали температуру в реакторі. Данні експерименту наведені в табл. 3.

На рис. 3 приведена залежність ступеня конверсії кислоти від температури в реакторі. З даних видно що при збільшенні температури до 343 К значно збільшується ступінь конверсії, в зв'язку з цим для подальшого проведення експерименту будемо підтримувати температуру в реакторі на рівні 343 К.

Для визначення складу готового добрива прово-

дили експеримент при таких умовах: температура в реакторі 343 К, концентрація фосфорної кислоти 85 %, концентрація аміачної води 25 %. Дані по експерименту наведені в табл. 4.

Залежність концентрації реагентів від часу реакції зображена на рис. 4–6.

Згідно отриманих теоретичних та експериментальних даних азотно-фосфорних розчинів, була розроблена схема одержання рідкого комплексного добрива 8:26, яка представлена на рис. 7.

Таблиця 2 – Данні експерименту по визначенню оптимальної концентрації фосфорної кислоти

Концентрація фосфорної кислоти, %	70	73	76	79	82	85
Коефіцієнт конверсії $\text{P}_2\text{O}_5$ , %	68,7	70,1	72,0	74,2	76,9	80,3

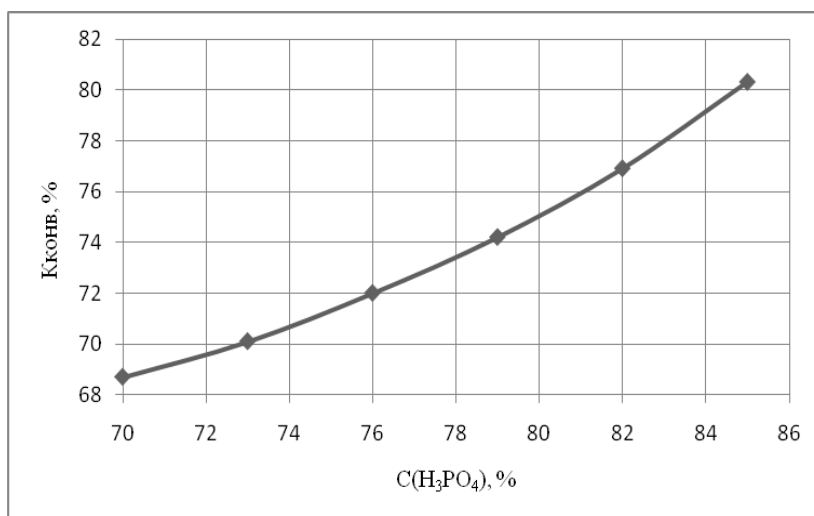


Рис. 2 – Залежність коефіцієнта конверсії  $\text{P}_2\text{O}_5$  від концентрації фосфорної кислоти

Таблиця 3 – Данні експерименту по визначенню оптимальної температури в реакторі

Температури в реакторі, К	323	328	333	338	343	348
Коефіцієнт конверсії $\text{P}_2\text{O}_5$ , %	51,3	71,1	80,2	84,3	86,3	87,3

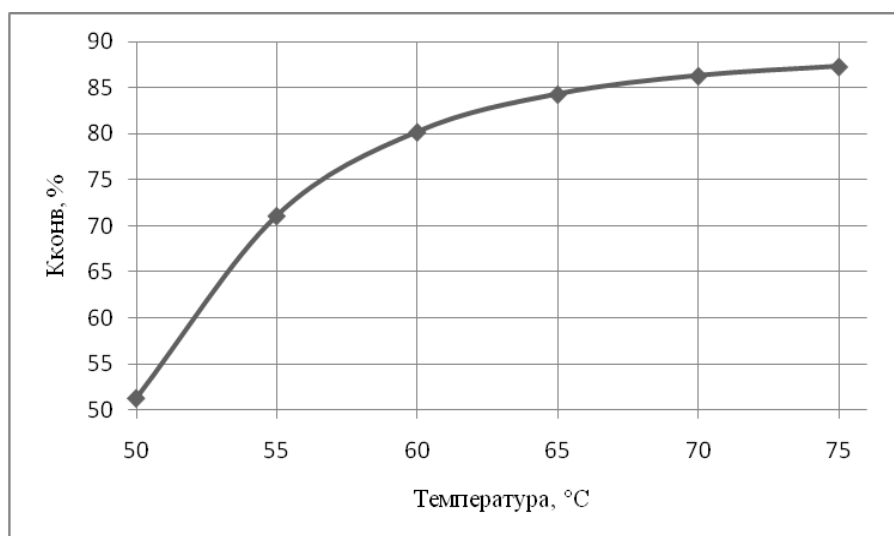


Рис. 3 – Залежність коефіцієнта конверсії  $\text{P}_2\text{O}_5$  від температури в реакторі нейтралізаторі

Таблиця 4 – Значення концентрації компонентів

Компоненти, кг	Час реакції, с									
	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	
$\text{NH}_3(\text{r})$	8,48	4,20	2,08	1,02	0,49	0,23	0,1	0,03	0	
$\text{NH}_3(\text{p})$	8,7	4,31	2,14	1,05	0,51	0,24	0,10	0,03	0	
$\text{H}_3\text{PO}_4$	48,22	23,88	11,84	5,83	2,82	1,32	0,56	0,19	0	
$\text{H}_2\text{O}$	34,6	32,89	32,05	31,63	31,41	31,31	31,25	31,23	31,22	
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0	0,54	0,81	0,94	1,01	1,04	1,06	1,066	1,07	
$\text{NH}_4_2\text{HPO}_4$	0	21,11	31,54	36,76	39,37	40,68	41,33	41,66	41,82	
$\text{NH}_4_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0	7,93	11,85	13,81	14,79	15,28	15,53	15,65	15,71	
$\text{NH}_4_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0	0,20	0,30	0,35	0,38	0,39	0,395	0,398	0,4	
$\text{NH}_4_3\text{HP}_2\text{O}_7$	0	4,42	6,6	7,69	8,24	8,51	8,65	8,71	8,75	
$\text{NH}_4_4\text{P}_2\text{O}_7$	0	0,52	0,78	0,91	0,97	1,00	1,02	1,026	1,03	

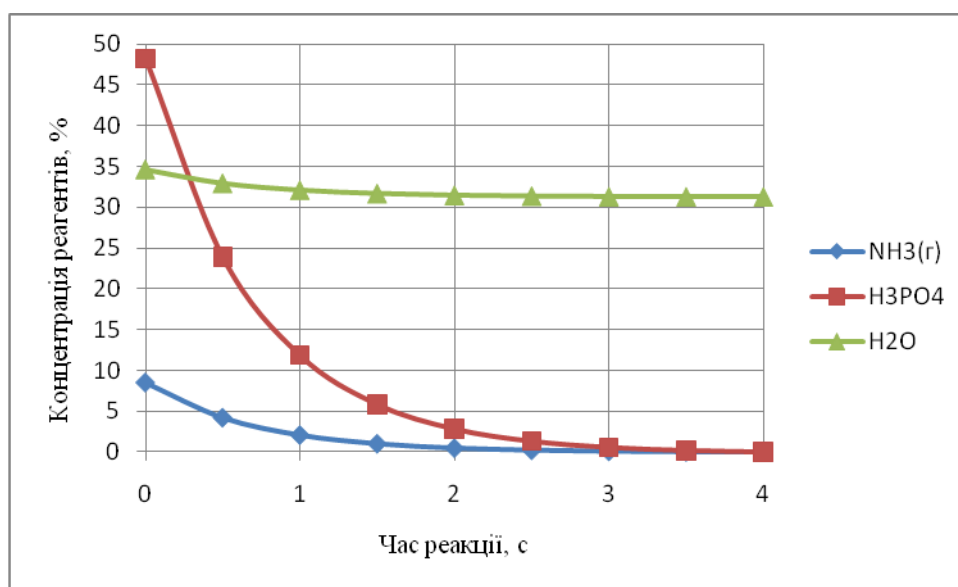


Рис. 4 – Залежність концентрації реагентів від часу реакції

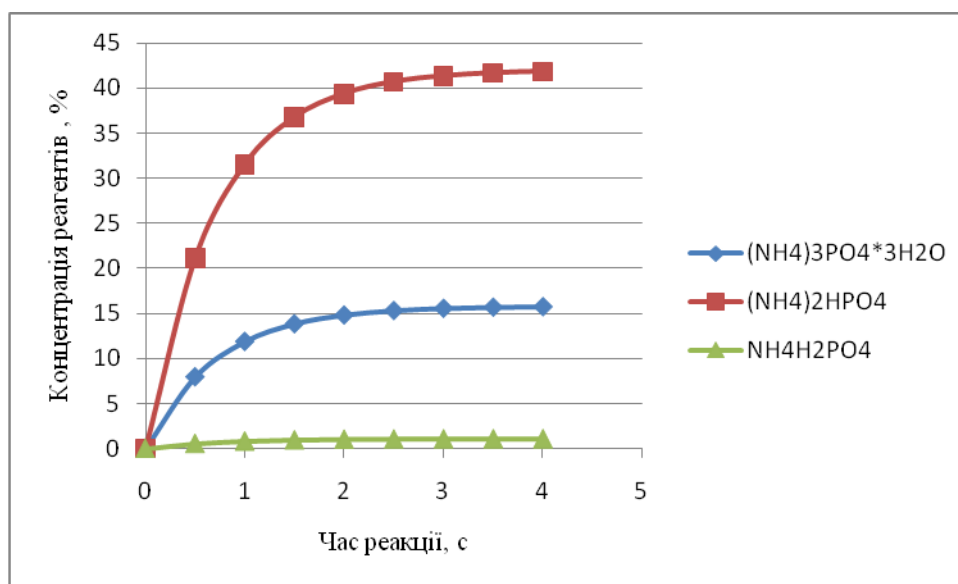


Рис. 5 – Залежність концентрації ортофосфатів амонію від часу реакції

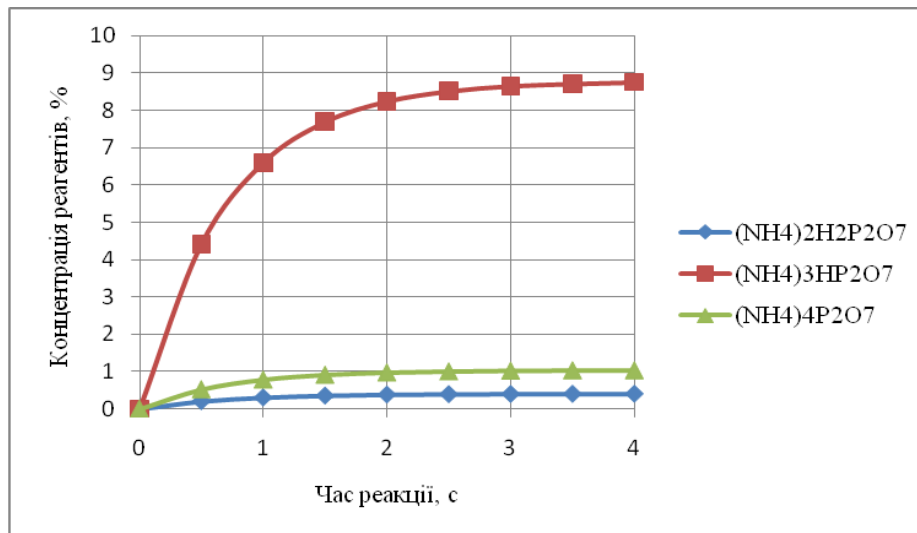


Рис. 6 – Залежність концентрації пірофосфатів амонію від часу реакції

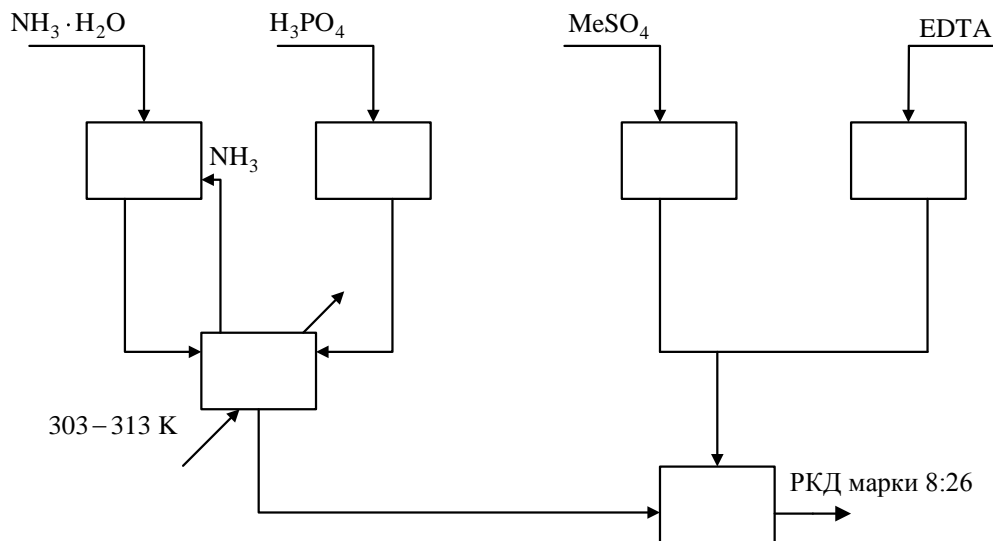


Рис. 7 – Схема одержання рідкого комплексного добрива марки 8:26.

### Висновки. В даній роботі одержано:

1. Створена експериментальна установка для процесу отримання азотно-фосфорних розчинів, які є складовою частиною для рідких комплексних добрив. Встановлені механізми хімічних перетворень в системі:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ , і їх склад.

2. Визначено оптимальні технологічні параметри взаємодії гідрату амоніаку (25 %) з фосфорною кислотою (85 %) (температура процесу (343–373) К, мольне співвідношення ( $H$ )  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  (0,5–5) : 1, час взаємодії (3–4) сек., інтенсивність перемішування  $N = 80$  об/хв. ( $Re = 200$ ), та запропоновано схему з мікроелементами, яка дозволяє отримати низку рідких комплексних добрив за безвідходною технологією.

### Список літератури

1. Власов П. К. Виробництво фосфоромісних мінеральних добрив підприємствами України та їх використання в сільському господарстві / ред. Заречний В. Г. Суми: ВТД «Університетська книга», 2004. 189 с.
2. Кочетков В. Н. *Производство жидких комплексных удобрений*.

Москва: Химия, 1978. 239 с.

3. Кононов А. В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений. Москва: Химия, 1988. 320 с.
4. Пат. 200601422 Республика Беларусь, С05B 9/02 (2006.01). Жидкое комплексное удобрение с хелатными формами микроэлементов и способ его получения / Пироговская Г.В., Ляшенко И.В., Шакаль Б.Б.
5. Астрелін І. М., ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л. Л., ЛОБОЙКО О. Я. Технологія фосфорних добрив, кислот і солей: підручник. Харків: НТУ «ХПІ», 2011. 288 с.
6. Волошин М. Д. Технологія неорганічних речовин: підручник. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2016. 354 с.
7. Рыщенко И. М., Вель М. В., Савенков А. С. Технологія NP-удобрения. Управление ионными равновесиями. Хім. пром. України, 2012, № 1. С. 43–46.
8. Рыщенко И. М., Вель М. В., Савенков А. С. NP-удобрения. Моделирование взаимосвязей «свойства-состав» в технологии. Хім. пром. України, 2011, №5. С. 73–79.

### References(transliterated)

1. Vlasov P. K. *Vyrobnytstvo fosforovmisnykh mineral'nykh dobryv pidpryyemstvamy Ukrainy ta yikh vykorystannya v sil'skomu hospodarstvi* [Production of phosphorus-containing mineral fertilizers by Ukrainian enterprises and their use in agriculture] / red. Zarechny V. H. Sumy: VTD "Universytet'ska knyha", 2004. 189 p.

2. Kochetkov V. N. Proizvodstvo zhidkikh kompleksnykh udobreniy. [Production of liquid complex fertilizers] Moskva: Khimiya, 1978. 239 p.
3. Kononov A. V., Sterlin V. N., Evdokimova L. I. Osnovy tekhnologii kompleksnykh udobreniy. [Bases of technology of complex fertilizers] Moskva: Khimiya, 1988. 320 p.
4. Pat. 200601422 Respublika Belarus', S05B 9/02 (2006.01). Zhidkoe kompleksnoe udobrenie s khelatnymi formami mikroedementov i sposob ego polucheniya [Liquid complex fertilizer with chelated forms of microelements and method for preparing it] / Pirogovskaya G. V., Lyashenko I. V., Shakal' B. B.
5. Astrelin I. M., Tovazhnyans'ky L. L., Loboiko O. Y. Tekhnolohiya fosfornykh dobryv, kyslot i soley: pidruchnyk. [Technology of phosphoric fertilizers, acids and salts] Kharkiv: NTU «KhPI», 2011. 288 p.
6. Voloshyn M. D. Tekhnolohiya neorhanichnykh rehovyn: pidruchnyk. [Technology of inorganic substances] Dniprodzerzhyns'k: DDTU, 2016. 354 p.
7. Ryshchenko I. M., Ved' M. V., Savenkov A. S. Tekhnologiya NP-udobreniya. Upravlenie ionnymi ravnovesiyami. [NP-fertilizer technology. Ion equilibrium control] Khim. prom. Ukraini, 2012, no.1. pp. 43–46.
8. Ryshchenko I. M., Ved' M. V., Savenkov A. S. NP-udobreniya. Modelirovanie vzaimosvyazey «svoystva-sostav» v tekhnologii. [NP-fertilizers. Modeling the relationship «property-composition» in technology]. Khim. prom. Ukraini, 2011, no.5. pp. 73–79.

*Надійшла (received) 15.10.2018*

### *Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Савенков Анатолій Сергійович** (Савенков Анатолий Сергеевич, Savenkov Anatoliy Sergeevich) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії, професор кафедри Технології неорганічних речовин, каталізу та екології, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4164-1077>; e-mail: savenkov1943@gmail.com

**Рищенко Ігор Михайлович** (Рыщенко Игорь Михайлович, Ryshchenko Igor Mikhailovych), доктор технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії, директор навчально-наукового інституту хімічних технологій та інженерії, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9859-4510>; e-mail: ryshchenko@kpi.kharkov.ua

**Соловей Людмила Валентинівна** (Соловей Людмила Валентиновна, Solovey Ludmila Valentinovna), Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії, старший викладач кафедри Інтегрованих технологій, процесів та апаратів, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5308-6782>; e-mail: LudSoL@ukr.net

**Семенцова Тетяна Юрійівна** (Семенцова Татьяна Юрьевна, Sementsova Tatyana Yuryevna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії, магістр кафедри Технології неорганічних речовин, каталізу та екології, м. Харків, Україна; e-mail: sementsova.tania@gmail.com

**В. В. ШТЕФАН, А. С. ЄПІФАНОВА, О. В. КОБЗЄВ, М. М. МЕТЕНЬКАНИЧ**

### **ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВУ СО–МО**

На теперішній час сплави кобальт–молібден відносять до класу найбільш функціональних гальванічних покриттів, які характеризуються наступними властивостями: магнітними, хімічною стійкістю, каталітичною активністю, високою міцністю до зношування та корозійною стійкістю, в тому числі і в агресивних середовищах. Дана робота присвячена вивченню одержання кобальт–молібденового покриття з простого та комплексного електролітів. У роботі досліджено вплив лігандів, таких як трилон Б та сульфат амонію, на процес осадження сплаву. Методом лінійної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі при варіюванні швидкостями розгортки потенціалу 1–100 мВ/с вивчено кінетику процесу електроосадження покриття із полілігандного аміачно-трилонатного електроліту на мідному електроді. Вивчені кінетичні закономірності відновлення іонів кобальту в таких системах: «сульфат натрію – сульфат кобальту»; «сульфат натрію – сульфат кобальту – трилон Б»; «сульфат натрію – сульфат кобальту – сульфат амонію» та «сульфат натрію – сульфат кобальту – трилон Б – сульфат амонію» із різними концентраціями. Аналізом вольтамперних характеристик залежностей визначена природа катодних піків та механізм електродних процесів, розраховано критерій Семерано. На підставі рівняння Рендлса-Шевчика для необоротного процесу визначено коефіцієнт дифузії електроактивної сполуки та за рівнянням Я. Гохштейна була розрахована константа швидкості стадії переносу заряду. Крім того, за кутовим коефіцієнтом розраховано добуток коефіцієнта переносу на число електронів необоротної стадії. Запропоновано механізм та кінетичні рівняння осадження сплаву із полілігандного електроліту в загальному виді та за окремими стадіями. Досліджена також електрохімічна поведінка системи «сульфат натрію – молібдат натрію» при різних значеннях рН в кислому середовищі.

**Ключові слова:** сплав, покриття, кобальт, молібден, ліганд, вольтамперометрія.

**В. В. ШТЕФАН, А. С. ЕПИФАНОВА, А. В. КОБЗЕВ, М. Н. МЕТЕНЬКАНИЧ**  
**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА СО–МО**

В настоящее время сплавы кобальт–молибден относят к классу самых функциональных гальванических покрытий, характеризующихся следующими свойствами: магнитными, химической стойкостью, каталитической активностью, высокой прочностью к износу и коррозионной стойкостью, в том числе и в агрессивных средах. Данная работа посвящена изучению кобальт–молибденового покрытия осажденного из простого и комплексного электролитов. В работе исследовано влияние лигандов, таких как трилон Б и сульфат аммония, на процесс осаждения сплава. Методом линейной вольтамперометрии в потенциодинамическом режиме при варьировании скоростью развертки потенциала 1–100 мВ/с изучена кинетика процесса электроосаждения покрытия из полилигандного аммиачно-трилонатного электролита на медном электроде. Изучены кинетические закономерности восстановления ионов кобальта в таких системах «сульфат натрия – сульфат кобальта»; «сульфат натрия – сульфат кобальта – трилон Б»; «сульфат натрия – сульфат кобальта – сульфат аммония» и «сульфат натрия – сульфат кобальта – трилон Б – сульфат аммония» с различными концентрациями. Анализом вольтамперных характеристик зависимости определена природа катодных пиков и механизм электродных процессов, рассчитан критерий Семерано. На основании уравнения Рэндлс–Шевчик для необратимого процесса определен коэффициент диффузии электроактивной частицы и по уравнению Я. Гохштейна была рассчитана константа скорости стадии переноса заряда. Кроме того, по угловому коэффициенту рассчитано произведение коэффициента переноса на число электронов необратимой стадии. Предложен механизм и кинетические уравнения осаждения сплава с полилигандного электролита в общем виде и по отдельным стадиям. Исследовано также электрохимическое поведение системы «сульфат натрия – молібдат натрия» при различных значениях рН в кислой среде.

**Ключевые слова:** сплав, покрытие, кобальт, молибден, лиганд, вольтамперометрия.

**V. SHTEFAN, A. YEPIFANOVA, O. KOBZIEV, M. METENKANYCH**  
**VOLTAMPEROMETRY OF CO–MO ALLOY DEPOSITION**

At present, cobalt–molybdenum alloys are among the most functional galvanic coatings characterized by the following properties: magnetic, chemical resistance, catalytic activity, high wear resistance and corrosion resistance, including in aggressive environments. This paper is devoted to the study of the production of cobalt–molybdenum coatings from simple and complex electrolytes. The effect of ligands, such as trilon B and ammonium sulfate, on the alloy deposition process has been investigated in this paper. The kinetics of the process of electrodeposition of a coating from a polyligand ammonium–trilonate electrolyte on a copper electrode was studied using methods of linear voltammetry in a potentially dynamical regime with variation of the scanning speeds of a potential of 1–100 mV / s. The kinetic regularities of the restoration of cobalt ions in the following systems are studied: "sodium sulfate – cobalt sulfate"; "sodium sulphate – cobalt sulfate – trilon B"; "sodium sulfate – cobalt sulfate – ammonium sulfate" and "sodium sulfate – cobalt sulfate – trilon B – ammonium sulfate" with different concentrations. The nature of cathode peaks and the mechanism of electrode processes are determined by the analysis of volt-ampere characteristic dependences, and the Semerano criterion is calculated. Based on the Rendls–Shyevchik equation for the irreversible process, the coefficient of diffusion of the electrically active compound was determined and the rate constant of the charge transfer stage was calculated on the basis of J. Hohstein's equation. Moreover, the product of the transfer coefficient for the number of electrons of the irreversible stage is calculated by the angular coefficient. The mechanism and kinetic equations of alloy deposition from a polyligand electrolyte in general and in separate stages are proposed. The electrochemical behavior of the "sodium sulfate – sodium molybdate" system at various pH values in an acidic environment.

**Key words:** alloy, coating, cobalt, molybdenum, ligand, voltammetry.

**Вступ.** Проблема даного дослідження носить актуальний характер в теперішніх умовах, що пов'язано з одного боку, великим інтересом до кобальт–молібденових сплавів в сучасній науці [1–7], з іншого боку, її недостатньою розробкою. Гальванічні покриття одержані з цього сплаву мають унікальні властивості, такі як, магнітні [8], корозійні [9], зносостійкі [10] та електрокаталітичні [11]. Їх використання доцільне у багатьох сферах.

Співосадження кобальту з молібденом дозволяє отримувати більш дрібнокристалічні, в деяких випадках – аморфні сплави, що володіють високою міцністю і стійкістю до зношування [3]. Властивості таких сплавів залежать від співвідношення в ньому компонентів. Сплави, з малим вмістом молібдену (до 10 мас %), характеризуються магнітними властивостями. Покриття з високим вмістом в сплаві молібдену (більше 25 мас %) корозійностійкі, зносостійкі і жа-

© В. В. Штефан, А. С. Єпіфанова, О. В. Кобзєв, М. М. Метеньканич, 2018

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 39(1315) 2018

ромічні, що дозволяє використовувати їх в якості захисних і захисно–декоративних покриттів.

**Методика експерименту.** Дослідження катодних реакцій за участю іонів кобальту та молібдату на мідній пластині  $8,5 \times 7 \times 2$  мм<sup>2</sup> проводили методом лінійної вольтамперометрії в залежності від складу електроліту. Допоміжним електродом слугував анод з платинової сітки, електрод порівняння – хлорсрібний.

Вольтамперні залежності одержані в потенціодинамічному режимі за допомогою потенціостату ІРС–Pro із швидкостями розгортки потенціалу 1–100 мВ/с. Виміри ЛВА здійснені в аміачно–трилонатному електроліті, склад якого наведено в [12]. Розчини готували на дистильованій воді із реактивів марок «ч» і «хч». Наважки твердих речовин зважували на аналітичних вагах із точністю до четвертого знаку.

Розрахунки енергії активації ( $E_a$ ) виконано за методикою [13], порядку реакції – [14].

При відновленні іонів молібдату в кислому середовищі рН контролювали за допомогою рН–метра марки рН–150МА. Для підкислення розчину застосовували розчин 15 % сульфатної кислоти.

#### Результати та їх обговорення

*Кінетичні закономірності відновлення іонів кобальту в системі  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CoSO}_4$ .*

Катодні поляризаційні залежності, отримані на мідному електроді в електроліті 1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  з різними концентраціями  $\text{CoSO}_4$  характеризується наявністю одного піку. Із збільшенням вмісту іонів кобальту в електроліті зростає струм піку, а потенціал піку зсувається у негативний бік.

Таблиця 1 – Кінетичні характеристики відновлення іонів кобальту з розчину 1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при  $s = 10$  мВ/с

$c_{\text{Co}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$I_p$ , мА	$E_p$ , мВ	$X_c$	$\alpha z$	$D \cdot 10^{-6}$ , см <sup>2</sup> /с	$k_s \cdot 10^{-7}$ , см/с
0,005	0,31	–840	1,1	0,31	2,42	4,62
0,01	1,2	–850		0,34	8,34	4,17
0,02	3,2	–870		0,25	9,85	5,34
0,05	5,1	–890		0,13	15,3	5,67

При швидкості розгортки потенціалу 10 мВ/с спостерігається залежність струму піка від концентрацій  $\text{CoSO}_4$ , яка має лінійний характер і перетинає початок координат.

На підставі вивчених залежностей струму піка відновлення іонів кобальту від швидкості поляризації встановлена лінійна залежність  $I_p$  від  $s^{1/2}$  з початку координат. На відміну від попереднього графіку  $I_p$  від  $s^{1/2}$  не залежить від  $s$ . Завдяки залежності  $\lg I_p$  від  $\lg s$  можна визначити критерій Семерано, який в даному випадку дорівнює 0,5. В той же час потенціал піка з ростом швидкості поляризації також має лінійний характер.

Характеристичні кінетичні залежності, отримані за результатами аналізу катодних поляризаційних кривих в розчині 1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при варіюванні концентрації сульфату кобальту, дозволили встанови-

ти, що відновлення іонів кобальту лімітується переносом двох електронів, незворотною реакцією.

На підставі рівняння Рендлса–Шевчика [15] для необоротного процесу було визначено коефіцієнт дифузії електроактивної сполуки та за рівнянням Я. Гошштейна [15], була розрахована константа швидкості стадії переносу заряду. Крім того, за кутовим коефіцієнтом  $k$  в координатах  $E_p\text{--}\lg s$  можна визначити добуток коефіцієнта переносу на число електронів ( $\alpha z$ ) необоротної стадії.

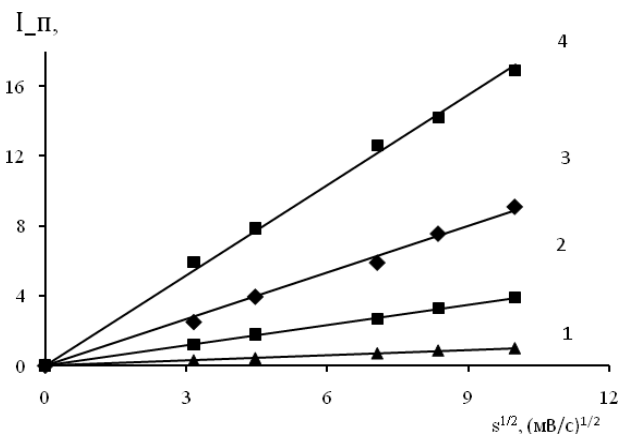


Рис. 1 – Залежність струму піку від швидкості розгортки потенціалу при  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>;  $c(\text{CoSO}_4)$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1– $5 \cdot 10^{-3}$ ; 2– $1 \cdot 10^{-2}$ ; 3– $2 \cdot 10^{-2}$ ; 4– $5 \cdot 10^{-2}$

*Кінетичні закономірності відновлення іонів кобальту в системі « $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CoSO}_4\text{--трилон Б}$ » та « $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CoSO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ »*

Додавання до розчину солі кобальту трилону Б та  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  значною мірою змінює механізм відновлення іонів. У даному випадку залежність струму піка від концентрації має нелінійний характер.

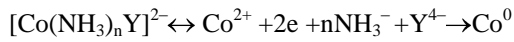
Встановлено вплив швидкості розгортки на струм піку, який має лінійну залежність, але не з початку координат. Значення функції  $I_p/s^{1/2}$  зменшується з ростом швидкості поляризації, а кутовий коефіцієнт нахилу прямий в координатах  $\lg I_p\text{--}\lg s$  дорівнює приблизно 0,5. Електродний потенціал в той час також залежить від швидкості розгортки та має не лінійний характер.

Така поведінка зазвичай характерна для випадків, коли механізм реакції визначається попередньою хімічною реакцією першого порядку. Оборотною хімічною реакцією, необоротне перенесення електронів.

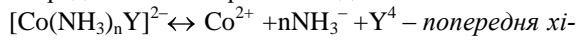
*Кінетичні закономірності відновлення іонів кобальту в системі « $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CoSO}_4\text{--трилон Б--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ »*

Залежність струму піка від швидкості розгортки потенціалу в координатах  $I_p\text{--}s^{1/2}$  вибудовуються на пряму лінію, яка не перетинає початок координат. Значення критерію Семерано виявилось близьким до 0,5. Значення  $I_p/s^{1/2}$  змінюється із значенням швидкості поляризації. Потенціал піка  $E_p$  із зростанням  $s$  зсувається в область більш негативних значень.

Механізм відновлення іонів кобальту в полілігандному електроліті має такий вигляд:



В представленні окремих стадій:



мічна стадія



Визначення енергії активації та порядку реакції

За допомогою залежності логарифма густини струму від температур розрахована енергія активації. Згідно табличним значенням температурний коефіцієнт дорівнює 1,4 – лімітуючою стадією процесу в системі « $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CoSO}_4$ » є електрохімічна стадія. Енергія активації для систем « $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{трилон Б}$ » та « $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CoSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ » склала 38,89/39,94 кДж/моль. Температурний коефіцієнт дорівнює 1,6 – лімітуючою стадією процесу є хімічна. В системі « $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{трилон Б} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ » процес також лімітується хімічною стадією.

Із залежності  $\lg I - \lg c$  визначено порядок реакції. Для системи « $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CoSO}_4$ » дорівнює 1,184 – відновлення іонів кобальту відбувається за простим механізмом. При додаванні трилона Б та  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  значення порядку реакції має негативне значення (-0,8818/-0,7524), що свідчить про складний механізм процесу. Одержані результати розрахунків вказують на багатостадійність перебігання процесу, тобто процес ускладнений проміжними стадіями виділення водню.

*Електрохімічна поведінка системи « $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ »*

Відновлення окремих складових сплаву Со–Мо відбувається за різними механізмами, зокрема цікавить поведінка сполук Мо в кислому середовищі. На отриманих поляризаційних залежностях із одержаних кривих можемо зробити висновок, що відбувається відновлення сполук молібдену до проміжного ступеня окислення, візуально спостерігається утворення молібденової сині. Процес спроводжується активним виділенням водню. Збільшення або зменшення рН на 1 не приводить до значних змін. Візуально спостерігається підвищення та зниження висоти хвилі.

### Висновки

Таким чином встановлені закономірності електрохімічного відновлення катіонів кобальту та молібдат-іонів, яке перебігає стадійно з дисоціацією полілігандного комплексу, що обумовлює збільшення перенапруги відновлення катіону та, створює передумови для осадження покриття з великим вмістом тугоплавкого елемента. Показано, що відновлення молібдат-іонів до проміжних ступенів окислення перебігає в кислих розчинах, які є перспективними для електролізу Со–Мо сплаву. Розраховані енергія активації та порядки реакції.

### Список літератури

1. Пат. 92758, Україна, МПК (2006.01), C25D 3/52. Електроліт для нанесення покриття кобальт-молібден / Помішник Л. О., Штефан В. В., Стеценко Г. В. – № а201307706 ; опубл. 10.09.2014. Бюл. № 17.
2. Subramania A., Sathiyapriya A. R., Muralidharan V. S. Electro-catalytic cobalt-molybdenum alloy deposits // International Journal of Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 2843–2847.
3. Громова В. А., Японцева Ю. С., Кублановский В. С., Дикусар А. И. Электроосаждение сплавов Со–Мо из цитратно-

пирофосфатного электролита // УКР. ХИМ. ЖУРН. 2008. Т. 74. № 3. С. 44–48.

4. Кузнецов В. В., Бондаренко З. В., Пшеничкина Т. В., и др. Электроосаждение сплава Со–Мо из аммиачно-цитратного электролита. Электрохимия. 2007. 43. вып. 3. С. 367–372.
5. Shtefan V. V., Epifanova A. S., Koval'ova A. A., Bairachnyi B. I. Electrolytic Deposition of Highly Hard Coatings of a Cobalt–Molybdenum Alloy // MaterSci. 2017. V. 52. P. 1–8.
6. Shtefan V., Yepifanova A., Berezovskyi I., Shkolnikova T. Study of morphology and microhardness of Co–Mo alloys films // XI International conference on physics and technology of thin films and nanosystems, May15–20, 2017.: materials. Ivano-Frankivsk. 204 p.
7. Штефан В. В., Епифанова А. С., Мануйлов А. М., и др. Вольтамперометрия d4 – d10 металлов // Современные электрохимические технологии и оборудование: матер. док. Междунар. науч. - техн. конф., 24–25 ноября 2016.: Минск: БГТУ, 2016. 335с.
8. Gomez E., Pellicer E., Duch M., etc. Molybdenum Alloy Electrodeposits for Magnetic Actuation. Electrochim. Acta. 2006. V. 51.– P. 3214–3222.
9. Японцева Ю. С., Дикусар А. И., Кублановский В. С. Исследование состава, коррозионных и каталитических свойств сплавов Со–W, электроосажденных из цитратно-пирофосфатного электролита // Электронная обработка материалов. 2014. 50(4). С. 49–55.
10. Громова В. А., Японцева Ю. С., Кублановский В. С. Сплавы Со–Мо электроосаждены из полилігандного электроліту. Тези доп. II Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених. 2007, Київ, С. 88.
11. Kublanovsky V. S., Yapontseva Yu. S. Electrocatalytic Properties of Co–Mo Alloys Electrodeposited on a Citrate–Pyrophosphate Electrolyte. Electroanalysis. 2014. 5. P. 372–378.
12. Пат. 112925, Україна, МПК (2006.01), C25D 3/56. Електроліт для нанесення покриття кобальт-молібден / Штефан В. В., Епифанова А. С., Креч А. В. Опубл. 10.11.2016; Бюл. № 21.
13. Паутов В. Н. Краткий курс физической химии : учебное пособие. Ч. 4. Методы решения задач по термодинамике и кинетике. Новосибирск.: Изд-во НГТУ, 2003. 132 с.
14. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 849 с.
15. Бонд А. М. Полярнографические методы в аналитической химии: Пер. с англ. М.: Химия, 1983. 328 с.

### References (transliterated)

1. Pat. 92758, Ukraine, IPC (2006.01), C25D 3/52. Elektrolit for deposited pokrittya cobalt molibden / Pomoshnik L. O., Stefan V. V., Stetsenko G. V. - № a201307706; publ. 09/10/2014. Bul. No. 17.
2. Subramania A., Sathiyapriya A. R., Muralidharan V. S. Electro-catalytic cobalt-molybdenum alloy deposits. International Journal of Hydrogen Energy. 2007. V. 32. R. 2843–2847.
3. Gromova V. A., Yapontsev Yu. S., Kublanovsky V. S., Dikusar A. I. Electrodeposition of Co–Mo alloys from citrate-pyrophosphate electrolyte. UKR. Chem JOURNAL. 2008. T. 74. № 3. P. 44–48.
4. Kuznetsov V. V., Bondarenko Z. V., Pshenichkina T. V. et al. Electrodeposition of Co–Mo alloy from ammonium citrate electrolyte, Electrochemistry. 2007. 43. Vol. 3. p. 367–372.
5. Shtefan V. V., Epifanova A. S., Koval'ova A. A., Bairachnyi B. I. Electrolytic Deposition of the Highly Hard Coatings of a Cobalt – Molybdenum Alloy. MaterSci. 2017. Vol. 52. P. 1–8.
6. Shtefan V., Yepifanova A., Berezovskyi I., Shkolnikova T. Study of morphology and Co–Mo alloys films // XI International, May15–20, 2017. : materials. Ivano-Frankivsk. 204 p.
7. Stefan V. V., Epifanova A. S., Manuilov A. M., et al. Voltage d4 - d10 of metals // Modern electrochemical technologists and equipment: mater. Doc. International scientific-tech. Conf., November 24–25, 2016.: Minsk: BSTU, 2016. 335 s.
8. Gomez E., Pellicer E., Duch M., etc. Molybdenum Alloy Electrodeposits for Magnetic Actuation. Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. P. 3214–3222.
9. Yapontsev Yu. S., Dikusar A. I., Kublanovsky V. S. Study of the composition, corrosion and catalytic properties of Co–W alloys, electrodeposited from citrate-pyrophosphate electrolyte // Electronic processing of materials. 2014. 50 (4). pp. 49–55.
10. Gromova V. A., Yapontseva Yu. S., Kublanovsky V. S. Splavi So–Mo elektroosadzheni iz poliligandno elektrolytu. Tezi add. II All-Round science.-practical. conf. young people 2007, Kiev, C. 88.
11. Kublanovsky V. S., Yapontseva Yu. S. Electrocatalytic Properties of

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 39(1315) 2018



- Co-Mo Alloys Electrodeposited by Citrate-Pyrophosphate Electrolyte // *Electrocatalysis*. 2014. Vol. 5. p. 372–378.
12. Pat. 112925, Ukraine, IPC (2006.01), C25D 3/56. Elektrolit for deposited pokrittya cobalt-molibden / Stefan V. V., Epifanova A. S., Krech A. V. Publ. November 10, 2016; Bul. No. 21
13. Pautov V. N. A short course in physical chemistry: a textbook. Part 4. Methods for solving problems in thermodynamics and kinetics. - Novosibirsk. : Publishing house of the NSTU, 2003. 132 p.
14. K. Fetter. *Electrochemical kinetics*. M.: Chemistry, 1967. 849 p.
15. Bond A.M. *Polarographic methods in analytical chemistry: Trans. from English*. M.: Chemistry, 1983. 328 p.

Надійшла (received) 28.10.2018

#### *Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Штефан Вікторія Володимирівна (Штефан Викторія Владимировна, Shtefan Viktoriia)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач відділу аспірантури; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0631-8717>; e-mail [vvshstefan@ukr.net](mailto:vvshstefan@ukr.net)

**Єпіфанова Анастасія Сергіївна (Епифанова Анастасия Сергеевна, Yepifanova Anastasiia)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірантка; м. Харків, Україна; e-mail: [anastasiia.epifanova@gmail.com](mailto:anastasiia.epifanova@gmail.com)

**Кобзев Олександр Вікторович (Кобзев Александр Викторович, Kobziev Oleksandr)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2048-5685>; e-mail [alekoua1972@gmail.com](mailto:alekoua1972@gmail.com)

**Метеньканич Мирослава Михайлівна (Метеньканич Мирослава Михайловна, Metenkanych Myroslava)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студентка; м. Харків, Україна; e-mail: [myrosyaaa@ukr.net](mailto:myrosyaaa@ukr.net)

*Г. Н. ШАБАНОВА А. Н. КОРОГОДСКАЯ, Н. Б. ДЕВЯТОВА*

### **ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ В ТЕХНОЛОГИИ ТАМПОНАЖНЫХ ЦЕМЕНТОВ**

Рассмотрены характеристики тампонажного цемента, исходя из влияния среды, в которой его используют. Тампонажные цементы должны характеризоваться необходимой прочностью в первые двое суток твердения. Прочность затвердевшего цементного раствора в краткие сроки твердения должна обеспечить закрепление колонны в стволе скважины, необходимую ее устойчивость при разбуривании и перфорации, эффективную изоляцию от проницаемых пород. Рассмотрено влияние состава фазового клинкера на свойства тампонажного цемента, влияние добавок для улучшения его физико-химических характеристик, особенности формирования цементного камня при гидратации. Влияние водоцементного отношения на скорость твердения достаточно существенно. При постоянном фазовом составе клинкера уменьшенное содержание воды приводит к более быстрому образованию необходимого пересыщения раствора и возникновению «стесненных» условий, а, следовательно, к ускорению сроков схватывания растворов. Таким образом, анализ применяемых тампонажных композиций показывает, что их расширение в основном происходит за счет увеличения объема продуктов гидратации цемента. Расширение происходит тогда, когда окружающей средой растущего кристалла является твердая фаза или жидкость в замкнутых порах. Величины расширения и самонапряжения определяются прочностью и пластичностью твердеющей структуры. Сравнение эксплуатационных характеристик указывает на возможность замены части цементного клинкера на отходы химической промышленности. Введение в структуру цементного клинкера хромитных и ферритных добавок улучшает его физико-химические характеристики, а на многих промышленных предприятиях образуются отходы, которые по своему химическому составу могут быть использованы в качестве исходного сырья при производстве вяжущих материалов специального назначения с комплексом заданных свойств. Утилизация таких отходов позволит не только улучшить экологическую обстановку, но и сэкономить природные ресурсы. Поскольку для многих газоносных регионов характерными являются высокие температуры в скважинах, то актуальным является разработка тампонажных цементов с повышенными температурами эксплуатации, что требует введения в состав цемента жаростойких фаз.

**Ключевые слова:** тампонажный цемент, фазовый состав, гидратация, цементный камень, хромитные и ферритные добавки.

*Г. М. ШАБАНОВА, А. М. КОРОГОДСКА, Н. Б. ДЕВ'ЯТОВА*

### **ОБГРУНТУВАННЯ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ В ТЕХНОЛОГІЇ ТАМПОНАЖНИХ ЦЕМЕНТІВ**

Розглянуто характеристики тампонажного цементу, виходячи з впливу середовища, в якому його використовують. Тампонажні цементи повинні характеризуватися необхідною міцністю в перші дві доби твердіння. Міцність затверділого цементного розчину у початкові терміни твердіння повинна забезпечити закріплення колони в стовбурі свердловини, необхідну її стійкість при розбурюванні і перфорації, ефективну ізоляцію від прониклих порід. Розглянуто вплив складу фазового клінкера на властивості тампонажного цементу, вплив добавок для поліпшення його фізико-хімічних характеристик, особливості формування цементного каменю при гідратації. Вплив водоцементного відношення на швидкість твердіння достатньо істотний. При постійному фазовому складі клінкера зменшення вмісту води призводить до більш швидкого утворення необхідного пересичення розчину і виникненню «обмежених» умов, а отже, до прискорення термінів тужавіння розчинів. Таким чином, аналіз застосовуваних тампонажних композицій показує, що їх розширення, в основному, відбувається за рахунок збільшення обсягу продуктів гідратації цементу. Розширення відбувається тоді, коли навколишнім середовищем зростаючого кристала є тверда фаза або рідина в замкнутих порах. Величини розширення і самонапруження визначаються міцністю і пластичністю твердої структури. Порівняння експлуатаційних характеристик вказує на можливість заміни частини цементного клінкера на відходи хімічної промисловості. Введення в структуру цементних клінкера хромітних і феритних добавок покращує його фізико-хімічні характеристики, а на багатьох промислових підприємствах утворюються відходи, які за своїм хімічним складом можуть бути використані в якості вихідної сировини при виробництві в'язучих матеріалів спеціального призначення з комплексом заданих властивостей. Утилізація таких відходів дозволить не тільки поліпшити екологічну обстановку, але і заощадити природні ресурси. Оскільки для багатьох газоносних регіонів характерними є високі температури в свердловинах, то актуальним є розробка тампонажних цементів з підвищеними температурами експлуатації, що вимагає введення до складу цементу жаростійких фаз.

**Ключові слова:** тампонажний цемент, фазовий склад, гідратація, цементний камінь, хромітні і феритні добавки.

*G. M. SHABANOVA, A. N. KOROGODSKAYA, N. B. DEVIATOVA*

### **SUBSTANTIATION OF THE POSSIBILITY OF USING WASTE IN THE TECHNOLOGY OF OIL WELL CEMENT**

The characteristics of cement cement are considered on the basis of the influence of the environment in which it is used. Cement cement should be characterized by the necessary strength in the first two days of hardening. The strength of the hardened cement mortar in the short period of hardening should ensure the consolidation of the column in the wellbore, its necessary stability during drilling and perforation, effective isolation from permeable rocks. The influence of the composition of phase clinker on the properties of cement cement, the influence of additives to improve its physico-chemical characteristics, the characteristics of the formation of cement stone during hydration are considered. The effect of the water-cement ratio on the rate of hardening is quite significant. With a constant phase composition of clinker, a reduced water content leads to a more rapid formation of the necessary supersaturation of the solution and the appearance of "cramped" conditions, and, consequently, to an acceleration of the setting time of the solutions. Thus, the analysis of the applied cement compositions shows that their expansion mainly occurs due to an increase in the volume of cement hydration products. Expansion occurs when the environment of the growing crystal is solid phase or liquid in closed pores. The values of expansion and self-stress are determined by the strength and plasticity of the hardening structure. Comparison of operational characteristics indicates the possibility of replacing part of the cement clinker with chemical industry waste. The introduction of chromite and ferritic additives into the structure of cement clinker improves its physicochemical characteristics, and many industrial enterprises produce wastes that, by their chemical composition, can be used as feedstock in the production of binders for special purposes with a set of specified properties. The disposal of such wastes will not only improve the ecological situation, but also save natural resources. Since for many gas-bearing regions, high temperatures in wells are characteristic, the development of cement cements with elevated operating temperatures is urgent, which requires the introduction of heat-resistant phases into the cement composition.

**Keywords:** oil-well cement, phase composition, hydration, cement stone, chromite and ferritic additives.

© Г. Н. Шабанова А. Н. Корогодская, Н. Б. Девятова, 2018

При разведочном и эксплуатационном бурении нефтяных и газовых скважин, а также при капитальном их ремонте применяют тампонажные цементы, представляющие собой, в основном, разновидности портландцемента. Тампонажные цементы используют для цементирования нефтяных скважин, цель которого – изолировать продуктивные нефтеносные слои от водоносных, а также отделить нефтеносные слои друг от друга при многопластовых залежах нефти.

Условия для твердения цемента в скважине исключительно сложные. Пласты пород обладают различной пористостью, трещиноватостью и каверзностью. Избыточное давление, испытываемое пластом в результате гидростатического давления, создаваемого столбом промывочной жидкости, увеличивает естественные трещины в породе и может привести к уходу глинистого, а затем и цементного раствора при цементировании им скважины. Бывают случаи так называемого гидравлического разрыва пласта, перетоков пластовых вод с верхних на нижние водоносные горизонты и др. Часто происходит значительное обезвоживание цементного раствора вследствие отсоса воды пористыми пластами породы [1].

Пластовые воды в ряде месторождений характеризуются высокой концентрацией солей. Имеются воды хлоркальциевые, хлормagneйные, сульфатно-натриевые, а также сульфатно-сульфидные, оказывающие заметное коррозионное воздействие на цементный камень особенно в условиях повышенных температур и давления, когда возможна существенная водопроницаемость цементного кольца. Особо сложные условия службы в газовых скважинах, когда после окончания цементирования происходит диффузия газа из пласта в скважину, часто вызывающая выбросы и фонтаны.

Тампонажные цементы должны характеризоваться необходимой прочностью в первые двое суток твердения. Прочность затвердевшего цементного раствора в краткие сроки твердения должна обеспечить закрепление колонны в стволе скважины, необходимую ее устойчивость при разбуривании и перфорации, эффективную изоляцию от проницаемых пород.

Цемент должен обеспечить получение раствора хорошей текучести и оставаться подвижным в течение времени, необходимого для его закачки и вытеснения в затрубное пространство при температуре и давлении, соответствующих данной глубине. После закачки в скважину цементный раствор должен в кратчайший срок приобретать соответствующую прочность и сохранять ее.

Цементный камень должен быть стоек по отношению к агрессивным пластовым водам на глубоких горизонтах и водонепроницаемым, чтобы защитить продуктивные нефтяные пласты от пластовых вод и обсадную колонну от проникновения корродирующих жидкостей, содержащих большое количество различных солей, а зачастую и сероводород. В начальный период твердения цементный камень должен быть достаточно пластичным, чтобы при перфорации скважин в нем не образовались трещины, и вместе с тем достаточно долговечным в условиях, когда ему приходится про-

тивостоять воздействию не только агрессивных пластовых вод, но и высокой температуры и давления. Необходимо учитывать и водоотдачу, которая вполне возможна при наличии проницаемых пластов, отсасывающих часть воды из цементного раствора. Это заметно снижает водоцементное отношение, что влияет на вязкость и сроки схватывания цемента. Кроме того, серьезное значение имеет газопроницаемость цементного камня, особенно в газовых скважинах [2].

Так для обеспечения заданных характеристик, цемент для низких и нормальных температур имеет повышенное количество  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . Начало схватывания таких тампонажных цементов – не ранее чем через 2 ч, а для «горячих» –  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , начало схватывания – не ранее чем через 1 ч 45 мин [3].

Клинкеры тампонажного цемента для холодных скважин характеризуются: а) повышенным содержанием трехкальциевого алюмината (до 12–13 масс. %) при содержании алита около 50 масс. %, что обеспечивает требуемую скорость схватывания и повышенную прочность цемента в ранние сроки твердения; б) повышенным содержанием трехкальциевого силиката (57–60 масс. %) при пониженном содержании  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (4–7 масс. %). При таком клинкере, если он достаточно тонко измельчен, также обеспечивается требуемая скорость схватывания и высокая активность цемента в ранние сроки твердения. Для горячих скважин, чтобы замедлить сроки схватывания и сохранить требуемую текучесть цементного раствора, применяют цемент с низким содержанием  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . При производстве клинкера тампонажного портландцемента применяют те же сырьевые компоненты, что и для обычного портландцемента. Процессы твердения и гидратации тампонажного цемента ускоряются с повышением температуры в скважине. Одновременно прочность цемента повышается, а время начала схватывания сокращается. Тампонажный цемент, затворенный 50 % воды, способен давать подвижную массу (пульпу), которую можно накачивать в скважины насосами. Необходимо, чтобы затвердевший цементный камень из такой разбавленной пульпы обладал высокой начальной прочностью. Для регулирования сроков схватывания к цементу добавляют гипс, оптимальную дозировку которого на заводах подбирают в зависимости от минералогического состава клинкера и тонкости помола цемента. Добавка гипса в расчете на  $\text{SO}_3$  не должна быть более 3,5 масс. %.

Химический состав клинкера тампонажного цемента колеблется в широких пределах. Главными оксидами цементного клинкера является оксид кальция  $\text{CaO}$ , диоксид кремния  $\text{SiO}_2$ , оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , суммарное содержание которых достигает обычно 95–97 масс. %. Кроме них имеются примеси оксида магния  $\text{MgO}$ , серный ангидрид  $\text{SO}_3$ , диоксид титана  $\text{TiO}_2$ , оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , оксид марганца  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , щелочи  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , фосфорный ангидрид  $\text{P}_2\text{O}_5$  и др. [4].

Повышенное содержание оксида кальция обуславливает обычно повышенную скорость твердения раствора на основе такого портландцемента, высокую

начальную прочность формирующегося камня и его несколько пониженную коррозионную стойкость.

Растворы на основе цемента с повышенным содержанием кремнезема в составе клинкера обладают пониженной скоростью твердения в начальные сроки, а формирующийся камень – достаточно интенсивном нарастании прочности в длительные сроки и повышенной коррозионной стойкостью [5].

При повышенном количестве  $Al_2O_3$  цементы приобретают способность к ускоренному твердению.

Соединения оксида железа способствуют снижению температуры спекания клинкера. Цементы, богатые оксидами железа, при низком содержании глинозема ведут себя аналогично высококремнеземистым – относительно медленно схватываясь и твердея в начальные сроки, они в дальнейшем достигают высокой прочности.

Фосфорный ангидрид и оксид хрома в небольшом количестве оказывают легирующее действие, увеличивая интенсивность твердения в первые сроки и повышая его конечную прочность. При повышенном содержании (1-2 масс. %) оказывает обратное действие.

Щелочи, при их содержании более 1 масс. % вызывают непостоянство сроков схватывания цемента, приводят к опасным деформациям.

Количество оксида марганца в клинкере обычно не превышает 1-2 масс. % и существенно не влияет на физико-механические свойства цемента.

Образующийся в результате обжига сырьевой смеси клинкер, имеет достаточно сложный минералогический состав.

При формировании цементного камня алит обеспечивает набор прочности камня в ранние сроки твердения (от нескольких дней до трех месяцев).

Белит имеет меньшую гидравлическую активность, по сравнению с алитом и обеспечивает рост прочности цементного камня в более поздних стадиях твердения. Гидравлическая активность белита также зависит от строения кристаллов. Цементы, в которых белит представлен округлыми плотными кристаллами с зазубренными краями со средним размером 20÷50 мкм формируют камень с повышенной прочностью. Расщепление кристаллов способствует повышению ее гидравлической активности.

Алюминаты кальция обычно встречаются в клинкере в виде трехкальциевого алюмината  $C_3Al_2O_6$ . Это наиболее химически активный минерал клинкера и именно его гидратация определяет сроки схватывания цементных растворов.

Четырехкальциевый алюмоферрит  $Ca_4(Al_2O_5) \times (Fe_2O_5)$  или  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  – железосодержащий минерал, обладающий достаточно высокой скоростью гидратации и обеспечивающий рост прочности системы в первые часы твердения [6]. Кроме указанных минералов в состав клинкера входит стекловидная фаза, содержащая в своем составе незакристаллизованные ферриты, алюминаты, оксид магния, щелочные соединения и др. При резком охлаждении цементного клинкера стеклофаза, покрывая поверхность минералов, предотвращает фазовые превращения из одной модификации в другую.

Введением добавок достигается два преимущества: во-первых, цемент стоит дешевле т.к. портландцементный клинкер дороже любой добавки; во-вторых, добавками можно регулировать свойства раствора и камня. Для придания специальных качеств цементу при его помоле вводятся гидрофобизаторы, пластификаторы и другие вещества.

При твердении портландцемента происходит ряд сложных физических и химических явлений. Протекают они в неоднородной системе, образующейся после затворения цемента водой.

При смешивании цемента с водой на начальных стадиях твердения в реакцию гидратации интенсивно вступают алюминаты и алюмоферриты кальция, благодаря более высокой константе скорости растворения по сравнению с алитом и белитом. Раствор становится пересыщенным по отношению к конечному продукту и из него на поверхности зерен клинкера и в объеме раствора образуются иглообразные кристаллы гидроалюминатов и гидроферритов кальция различного состава. В общем, виде их состав можно обозначить  $xCaO \cdot yAl_2O_3 \cdot mH_2O$  и  $xCaO \cdot yFe_2O_3 \cdot mH_2O$ . Значения коэффициентов  $x$ ,  $y$ ,  $m$  изменяются в различных соотношениях и зависят, главным образом, от термодинамических условий процессов гидратации [7].

Через некоторое время (3–6 часов) в системе накапливается достаточно много кристаллогидратов и образуются «стесненные» условия, приводящие к образованию коагуляционной структуры, которая по мере накопления гидроалюминатов переходит в кристаллизационную. Через 6–10 часов весь объем между постепенно уменьшающимися зернами цемента заполняется скелетом иглообразных кристаллов – продуктов гидратации алюминатных составляющих клинкера. Эта структура иногда называется алюминатной. Цементный раствор, бывший до этого пластичным, начинает терять подвижность и набирать прочность.

В оставшемся объеме одновременно с алюминатной, но со значительно меньшей скоростью, возникают продукты гидратации силикатных клинкерных минералов алита и белита, называемые гидросиликатами кальция.

Последние образуют чрезвычайно тонкопористый ворс из очень малых кристаллов, так называемую силикатную структуру. Влияние этой структуры на прочность твердеющего цементного камня со временем все более увеличивается. Она уже является собственным носителем прочности цементного камня и приблизительно через 1 сутки начинает преобладать над алюминатной. Через месяц в цементном камне обнаруживается практически только силикатная структура. К этому времени процесс гидратации не заканчивается и в ряде случаев может продолжаться годами за счет неиспользованного клинкерного фонда цемента [8]. Известно, что главными носителями прочности являются гидросиликаты кальция.

Гидроалюминаты кальция имеют низкую прочность, однако, набирают максимальную прочность на ранних стадиях твердения и именно они определяют скорость структурообразования и твердения цемента

на этой стадии. Поэтому цементы с повышенным содержанием алюминатов и алита относятся к быстротвердеющим, а цементы, с увеличенным содержанием белита – медленнотвердеющим и применяются, в основном, в интервалах повышенных температур.

Влияние водоцементного отношения на скорость твердения достаточно существенно. При постоянном фазовом составе клинкера уменьшенное содержание воды приводит к более быстрому образованию необходимого пересыщения раствора и возникновению «стесненных» условий, а, следовательно, к ускорению сроков схватывания растворов. Этот факт может иметь место лишь при низких водоцементных отношениях ( $В/Ц = 0,3$ ), а при  $В/Ц$ , используемых в практике цементирования скважин ( $0,45–0,55$ ), изменение сроков схватывания при уменьшении  $В/Ц$  не столь значительно. В то же время, эффект ускорения твердения при снижении  $В/Ц$  может иметь место в скважинах против проницаемых отложений, когда из-за отфильтровывания в пласт жидкости затворения, возможны серьезные нарушения процесса цементирования – увеличение давления на цементировочных агрегатах. Положительная сторона этого явления нашла применение при создании пакер-фильтров.

Наибольшее влияние на скорость твердения цементных растворов оказывает температура твердения.

При креплении глубоких скважин большинство рассмотренных выше факторов являются фиксированными, т.е. независимыми от исполнителей. Температура в скважине определяется геологическими особенностями разреза, удельная поверхность и фазовый состав вяжущего – технологией изготовления. Таким образом, наиболее приемлемый путь оптимизации свойств, цементного раствора – это ввод добавок-регуляторов твердения.

При креплении высоко- или низкотемпературных скважин практически всегда возникает вопрос о замедлении или соответственно ускорении процессов структурообразования и твердения растворов с целью обеспечения нормального процесса цементирования. Наиболее широкое применение для этой цели находят добавки. Тампонажный раствор, до схватывания и твердения представляет собой систему из огромного числа различных по форме и размерам частиц, соединенных между собой в скелетную структуру, прочность которой зависит от прочности связей между частицами и их индивидуальных характеристик. Поровое пространство между частицами заполнено жидкостью, которая двигается под действием приложенных к ней сил. Заходя, в поры ненарушенной структуры, они кольматируют их, образуя новые связи. Происходит перераспределение частиц (внутренняя суффозия), которая создает предпосылки для образования в системе участков с пониженной и повышенной пористостью. В зависимости от длительности, интенсивности и характера фильтрационных разрушений участки повышенной пористости могут быть объединены системой каналов различного диаметра, протяженности и конфигурации. При этом тампонажный камень, формирующийся в таких условиях, может оказаться проницаемым для пластовых флюидов.

После продавливания тампонажного раствора в затрубное пространство он еще длительное время, до превращения в камень, находится в жидком состоянии. Под действием перепада давления между скважиной и пластом свободная жидкость затворения (вода) отфильтровывается в пласт. В результате получается трещиноватый и пористый цементный камень, прочность которого в 3–4 раза ниже, чем прочность камня, сформированного в условиях отсутствия отфильтровывания. В местах отфильтровывания жидкости затворения образуются трещины, каналы, свищи, которые в дальнейшем развиваются по поперечному сечению и высоте столба тампонажного раствора [9].

Свойства тампонажного раствора и формирующегося из него цементного камня существенно меняются. Схватывание и твердение в скважине происходит неравномерно. На некоторых участках скважины, состоящих из проницаемых пород, могут образоваться плотные цементные сгустки (пробки). В малопроницаемой горной породе и в межколонном пространстве скважины может находиться не схватившийся, с высоким содержанием воды, тампонажный раствор. В призабойной зоне скважины отфильтровывание воды более значительно, а по мере удаления от стенок ствола скважины остаточное количество воды в тампонажном растворе увеличивается. В такой же, только обратной зависимости изменяются и физико-механические свойства твердеющего цементного камня, что объясняется удалением в пласт вместе с фильтратом и продуктов гидратации портландцемента [10].

На начальной стадии твердения значительное количество воды затворения находится в свободном виде, силы взаимодействия между частицами малы. Поэтому имеется вероятность осаждения твердой фазы тампонажного раствора. Оседающие цементные частицы приводят к потере однородности раствора и усилению процесса расслоения [11].

Под воздействием изложенных выше процессов при затвердевании тампонажного раствора происходит разделение твердой и жидкой фаз. Объем, занимаемый твердой фазой при водоцементном отношении ( $В/Ц$ ) равном 0,5, не превышает 40 масс. %. Существует период, во время которого образующиеся поры сообщаются друг с другом и окружающей средой. Как показывают теоретические и экспериментальные исследования, размеры этих пор могут быть достаточно большими.

Со временем в местах первоначальных сужений пор образуются перемычки из гелеобразных продуктов гидратации, в результате чего формируются замкнутые поры и соответственно снижается проницаемость образующегося камня. Продолжительность формирования замкнутой пористости от нескольких часов до нескольких суток, в зависимости от скорости гидратации, вида цемента, водоцементного отношения и т.д. При одной и той же степени гидратации может формироваться структура цементного камня с различными соотношениями размеров и типа пор (замкнутой или открытой), что подтверждается дан-

ными А.М. Невилля [13].

Для преодоления этого явления разработаны расширяющиеся шлако-песчаные, цементно-хромитные и цементно-шлаковые смеси. Расширение камня происходит за счет добавки хромитного шлама, который содержит достаточное количество периклаза.

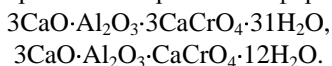
Шлако-песчаная расширяющаяся тампонажная смесь с добавкой хромитного шлама готовится из высококальциевого саморассыпающегося и речного песка в соотношении 70 : 30; соотношение воды и твердой фазы – В/Т = 0,5. Хромитный шлам добавляли в количестве 10, 20, 35 % от веса сухой смеси. Начало расширения совпадает с началом схватывания и, в основном, расширение происходит в период схватывания раствора, то есть когда камень еще не имеет большой прочности (это ценно для получения монолитного цементного камня в затрубном пространстве). Расширение цементного камня составляет 10 – 25 % при температуре 160 °С и давлении 30 МПа.

Цементно-шлаковая смесь состоит из 50 масс. % тампонажного цемента и 50 масс. % высококальциевого саморассыпающегося шлака. Для получения расширения в смесь вводили хромитный шлам в количестве 10, 20, 35, 50, 60, 80, 100 масс. %. Введение хромитного шлама в цементно-шламовую смесь резко увеличивает величину расширения. Максимальное расширение достигается при добавке хромитного шлама в количестве 50 % от веса сухой смеси. Основным эффектом расширения для всех исследуемых составов происходило в процессе схватывания цемента. Увеличение количества хромитного шлама в смеси снижает механическую прочность камня [6].

Цементно-хромитную расширяющуюся смесь готовят из тампонажного цемента – 80 масс. % и хромитного шлама – 20 масс. %. Эта смесь пригодна для цементирования скважин с температурой 100–120 °С. По своей прочности цементный камень из этой смеси соответствует техническим условиям скважины.

Соединения оксида железа способствуют снижению температуры спекания клинкера. Цементы, богатые  $Fe_2O_3$ , при низком содержании глинозема ведут себя аналогично высококремнеземистым. Относительно медленно схватываясь и твердея в начальные сроки, они в дальнейшем достигают высокой прочности. Цементы с повышенным количеством оксида железа отличаются высокой стойкостью к действию сульфатных вод.

В цементах на хромалюминатной основе эффект расширения обусловлен образованием гидрохромалюминатов, трех и монокромитной формы



Образование гидрохромалюмината кальция сопровождается увеличением объема по сравнению с гидроалюминатом кальция типа  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  ( $C_3AH_6$ ) в 4 – 6 раза. Кристаллизуется гидрохромалюминаты в виде гексагональных пластинок и в виде игл.

Таким образом, анализ применяемых тампонажных композиций показывает, что их расширение в основном происходит за счет увеличения объема продуктов гидратации цемента. Расширение происходит

тогда, когда окружающей средой растущего кристалла является твердая фаза или жидкость в замкнутых порах. Величины расширения и самонапряжения определяются прочностью и пластичностью твердой структуры [12].

Так как введение в структуру цементного клинкера хромитных и ферритных добавок улучшает его физико-химические характеристики, а на многих промышленных предприятиях образуются отходы, которые по своему химическому составу могут быть использованы в качестве исходного сырья при производстве вяжущих материалов специального назначения с комплексом заданных свойств, то актуальным является разработка тампонажных цементов с повышенными температурами эксплуатации, что требует введения в состав цемента жаростойких фаз. В связи этим исследование систем с хромитными и ферритными добавками вызывает большой интерес.

В связи с этим представляет интерес уточнение субсолидусного строения трехкомпонентной системы  $CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  и четырехкомпонентной системы  $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - Cr_2O_3$ .

Обе эти системы достаточно подробно описаны Бережным А. С. [14]. При разбиении систем не учитывалось образование трехкомпонентного соединения  $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$  [15] в системе  $CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ , что вызывает значительные трудности при разработке составов тампонажных материалов на основе алюмохромитных вяжущих материалов. Изучение этих систем позволит прогнозировать физико-механические и технические свойства таких цементов, а также поведение вяжущих и композиционных материалов в условиях службы.

Для установления стабильных коннод в указанных системах применяли термодинамический и геометро-топологический методы анализов. Наличие тройного соединения приводит к возможной перестройке коннод в области системы  $CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ , ограниченной соединениями  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ,  $CaCr_2O_4$ ,  $CaO$ , в которой локализуется фаза состава  $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ . При разбиении концентрационного тетраэдра  $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - Cr_2O_3$  на элементарные было установлено две «внутренние» конноды, проходящих в трехмерном пространстве концентрационного тетраэдра:  $Ca_6Al_4Cr_2O_{15} - Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ ;  $Ca_4Al_2Fe_2O_{10} - CaCr_2O_4$ , предопределяющих наличие 15 элементарных тетраэдров в субсолидусной области. Исключая тетраэдры с простыми оксидами наименьшую степень асимметрии (1,87) имеет тетраэдр  $CaCr_2O_4 - CaFe_2O_4 - CaAl_2O_4 - Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ . Входящие в состав данного тетраэдра фазы обладают наибольшей вероятностью существования в системе  $CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3 - Fe_2O_3$ , что позволит разработать устойчивую технологию создания тампонажных материалов на основе кальциевого алюмохромитного цемента без специальных приемов по обеспечению высокой точности дозировки исходных компонентов. Также при проектировании составов вяжущих материалов необходимо избегать области локализации тройного соединения, поскольку его сосуществование с  $CaO$  будет приводить к образованию портландита в цементном клин-

кере и значительному снижению прочности.

#### Список литературы

- 1 Булатов А.И. Техника и технология бурения нефтяных и газовых скважин / А.И. Булатов, Ю.М. Проселков, С.А. Шаманов–М.: Недра-Бизнесцентр, 2003. 1007 с.
2. Рояк С. М. Специальные цементы/С. М. Рояк, Г. С. Рояк. // М.: Стройиздат, 1983. 279 с.
3. Алексеев Б. В. Технология производства цемента/ Б. В. Алексеев// М.: Высш. школа, 1980. 266с.
4. Низамутдинов Э.А. Исследование фазового состава высокотемпературного цемента / Э.А Низамутдинов // Наука, образование и культура. 2017. Т. 2, № 5. С.5–8.
5. Кузьменков М.И., Куницкая Т.С. Вяжущие вещества и технология производства изделий на их основе//М.И. Кузьменков, Т.С. Куницкая/ Минск 2003.224 с. 2.
6. Бабков В.В., Сахибгареев Р.Р.. //Твердение и деструкция цементного камня при длительных условиях/ В.В. Бабков, Р.Р. Сахибгареев, А.Е. Чуйкин, И.Г. Терехов, В.В. Кабанец Журнал Химия и технологические процессы 2005 т.3 Уфа. с. 275-280
7. Нормантович А. С.. Регулирование процесса водоотделения цементно-водных дисперсных систем : дис. к. т. наук : 05.17.11./ Нормантович А. С.. Белгород, 2005.- 130 с.
8. Овчинников Н.П. Физико-химические процессы твердения и коррозии цементного камня / Н.П.Овчинников, Н.А. Аксенова. Тюмень: ТюмГНУ, 2004. – 136 с.
9. Бурьгин И. В. Утяжеленный безусадочный тампонажный цемент : дис. к. техн. наук : 05.17.11 / И. В. Бурьгин. М., 2012. 180 с.
10. Малова Е.Ю. Определение минералогического состава клинкеров комбинированным методом анализа / Е.Ю. Малова, Е.В. Мануйлов, В.К. Козлова, А.М. Маноха, А.В. Вольф // Ползуновский вестник. 2011. № 1. С.79-83.
11. Каримов И.Н. Разработка облегченных расширяющихся тампонажных цементов для крепления скважин : дис. к. техн. наук : 25.00.15 / Каримов И. Н. Уфа, 2004. 157 с
12. Еленова А.А.. Кривобородов Ю.Р. Синтез расширяющей добавки для устранения усадки цементного камня //Вестник МГСУ 2017. т.20 с 4.
13. Невилль А.М. Свойства бетона / А.М. Невилль. Стройиздат, М.,1972. 344с.
14. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов./ А.С. Бережной. К.: Наукова Думка, 1970. 544с.
15. Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н. Уточнение субсолидусного строения системы CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с учетом тройного соединения Ca<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>15</sub>/. Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, Н.Б. Девятова// Журнал Огнеупоры и техническая керамика, М.:2017. №9. с.18–23.
2. S. M., Rojak G. S Special'nye cementy [Special cements.] Moscow, Strojizdat, 1983, 279 p.
3. Alekseev B. V. Tehnologija proizvodstva cementa [Cement manufacturing technology]. Moscow. Vyssh. shkola, 1980. , 266 p.
4. Nizamutdinov Je. A. Issledovanie fazovogo sostava vysokotemperaturnogo cementa [Investigation of the phase composition of high-temperature cement ]. Nauka, obrazovanie i kul'tura 2017, vol. 2, no 5, pp. 5-8.
5. Kuz'menkov M. I., Kunickaja T. S. Vjazhushhie veshhestva i tehnologija proizvodstva izdelij na ih osnove [Astringents and the technology of production of products based on them] Minsk 2003..224 p. 2.
6. Babkov V. V., Sahibgariev R. R., Terehov I. G. Tverdenie i destrukcija ce-mentnogo kamnch pri dlitel'nyh uslovijah [Hardening and destruction of cement stone under long-term conditions] Zhurnal Himija i tehnologicheskie processy 2005, t.3 Ufa , p. 275-280.
7. Normantovich A. S.. Regulirovanie processa vodootdelenija cementno-vodnyh dispersnyh sistem: dis. k. tekhn. nauk : 05.17.11. [Regulation of water separation of cement-water disperse systems.]. Belgorod, 2005. 130 p.
8. Ovchinnikov N. P., Aksejnova N. A. Fiziko-himicheskie processy tverdenija i korrozii cementnogo kamnja [Physical and chemical processes of hardening and corrosion of cement stone]. Tyumen, TyumenGNU , 2004, 136 p.
9. Burygin I. V. Utjazhelenyj bezusadochnyj tamponazhnyj cement : dis. k. tekhn. nauk : 05.17.11 [Weighted non-shrink plugging cement. Candidate eng. sci. diss. (Ph. D.)]. Moscow, 2012, 180 p.
10. Malova E. Ju., Manujlov E. V., Kozlova V. K., Manoha A. M., Vol'f A. V. Opredelenie mineralogicheskogo sostava klinkerov kombinirovannym metodom analiza [Determination of the mineralogical composition of clinkers by a combined analysis method.] Polzunovskij vesnik [The Polzunovsky Herald, Altai State Technical University. I.I. Polzunova] Barnaul, 2011, no 1, pp. 79-83.
11. Karimov I. N. Razrabotka oblegchennyh rasshirjajushhihsja tamponazhnyh cementov dlja krepnenija skvazhin: dis. ... kand. tekhn. nauk [Development of lightweight expanding oil-well cement for fastening wells in tas (Ph. D.) ] Ufa, 2004, 157 p.
12. Elenova A. A., Krivoborodov Ju. R. Sintez rasshirjajushhej dobavki dlja ustraneniya usadki cementnogo kamnja [Synthesis of an expansion agent to eliminate shrinkage of the cement stone] Vestnik MGSU ,2017., t.20, p. 4.
13. Neville A. M. Svoystva betona [Concrete properties] Strojizdat, Moscow,1972, 344 p.
14. Berezhnoy A. S. Mnogokomponentnye sistemy oksidov [Multicomponent oxide systems]. K. . Naukova Dumka, 1970. 544 p.
15. Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Devyatova N. B. Utochnenie subsolidusnogo stroenija sistemy CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s uchetoj trojnogo soedinenija Ca<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>15</sub> [Refinement of the subsolidus structure of the CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, taking into account the ternary compound Ca<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>15</sub>.] Journal of Refractories and technical ceramics, Moscow, 2017, no. 9, pp. 18–23.

#### References

1. Bulatov A. I., Proselkov Ju. M., Shamanov S. A. Tehnika i tehnologija burenija nefjtjanyh i gazo-vyh skvazhin [Technique and technology of drilling oil and gas wells] Moscow, Nedra-Biznescentr, 2003, 1007 p.

Надійшло (received) 23.10.2018

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

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

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

**Дев'ятова Наталія Борисівна (Девятова Наталья Борисовна, Deviatova Natalia Borisovna)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна. e-mail: [nataliya.devatova@gmail.com](mailto:nataliya.devatova@gmail.com).

**П. О. НЕКРАСОВ, О. М. ГУДЗЬ, В. В. СОЗОНИК**

### **МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЖИРОВИХ СИСТЕМ З НУЛЬОВИМ ВМІСТОМ ТРАНС-ІЗОМЕРІВ**

Переважає більшість твердих жирів у рецептурах маргаринів та жирів спеціального призначення в Україні виробляється методом часткової гідрогенізації. Цей метод модифікації жирів призводить до утворення у їх складі значної кількості транс-ізомерів жирних кислот, які негативно впливають на організм людини, зокрема підвищують ризик серцево-судинних захворювань. Показана можливість вирішення вказаної проблеми шляхом використання ферментативної переестерифікації жирів з застосуванням препарату Lipozyme RM IM для виробництва жирів підвищеної харчової цінності з нульовим вмістом транс-ізомерів жирних кислот. Отримано математичну модель, яка дозволяє на основі даних про компонентний склад жирової основи прогнозувати вміст твердої фази в продуктах ферментативної переестерифікації, що є одним із найважливіших способів оцінки їх консистенції. Крім того, модель дозволяє вирішувати зворотну задачу – виходячи з цільової консистенції жирового продукту знаходити його рецептуру.

**Ключові слова:** ліпаза, біокатализ, переестерифікація, транс-ізомер, ядерний магнітний резонанс.

**П. А. НЕКРАСОВ, О. Н. ГУДЗЬ, В. В. СОЗОНИК**

### **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ЖИРОВЫХ СИСТЕМ С НУЛЕВЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТРАНС-ИЗОМЕРОВ**

подавляющее большинство твердых жиров в рецептурах маргаринов и жиров специального назначения в Украине производится методом частичной гидрогенизации. Этот метод модификации жиров приводит к образованию в их составе значительного количества транс-изомеров жирных кислот, которые негативно влияют на организм человека, в частности повышают риск сердечно-сосудистых заболеваний. Показана возможность решения указанной проблемы путём использования ферментативной переэтерификации жиров с применением препарата Lipozyme RM IM для производства жиров повышенной пищевой ценности с нулевым содержанием транс-изомеров жирных кислот. Получена математическая модель, которая позволяет на основе данных о компонентном составе жировой основы прогнозировать содержание твердой фазы в продуктах ферментативной перетерификации, что является одним из важнейших способов оценки их консистенции. Кроме того, модель позволяет решать обратную задачу – исходя из целевой консистенции жирового продукта находить его рецептуру.

**Ключевые слова:** липаза, биокатализ, переэтерификация, транс-изомер, ядерный магнитный резонанс.

**P. O. NEKRASOV, O. M. GUDZ, V. V. SOZONIK**

### **MATHEMATICAL MODELLING OF THE PROPERTIES OF ZERO TRANS FATTY SYSTEMS**

In Ukraine the vast majority of solid fats in the formulation of margarine and fats of special purpose are produced by partial hydrogenation. This method of fats modification leads to the formation in their composition of a significant amount of trans-isomers of fatty acids, which adversely affect the human body, in particular, increase the risk of cardiovascular disease. It has been shown the possibility of solving this problem by using enzymatic interesterification of fats with the use of the preparation Lipozyme RM IM for the production of increased nutritive value fats with a zero content of trans-isomers of fatty acids. A mathematical model has been obtained which allows to predict solid phase content in products of enzymatic interesterification, which is one of the most important methods for assessing their consistency, based on data on the component composition of the fatty feedstock. In addition, the model allows you to solve the inverse problem – based on the target consistency of the fatty product to develop its recipe.

**Keywords:** lipase, biocatalysis, interesterification, trans-isomer, nuclear magnetic resonance..

**Вступ.** Досягнення нутриціології дозволяють зробити висновок про те, що харчування – є одним з найважливіших факторів, що визначають наше здоров'я. Продукти харчування повинні не тільки задовольнити фізіологічні потреби людини в харчових речовинах та енергії, але й виконувати профілактичні та лікувальні цілі.

Харчові продукти оздоровчого призначення – це продукти, створені людиною з метою додання йому будь-яких визначених властивостей, спрямованих на підтримку здоров'я. Це дуже широкий круг харчових продуктів, до яких можна відносити, перш за все, збагачені продукти (в які додані вітаміни, мікроелементи, харчові волокна тощо). Основна принцип створення харчових продуктів оздоровчого призначення – вони повинні посилити здоров'я людини шляхом впливу на певні фізіологічні реакції організму. Розробка подібних продуктів – це спосіб, який за допомогою сучасних досягнень науки про харчування може змінити склад продукту таким чином, щоб впливати на стан здоров'я людини.

Перспективність продуктів підвищеної харчової цінності, перш за все, пов'язана з тим, що із-за малорухомого способу життя зменшується обсяг харчування, який з'їдає людина протягом доби. Це спільна світова тенденція. Стало необхідним, щоб в цьому невеликому обсязі містилось як можна більше корисних речовин та денний раціон людини мав всі необхідні для організму речовини.

Олійно-жирова галузь України випускає широку гамму жирів спеціального призначення, але серед них спостерігається значна кількість таких, що містять небажані просторові ізомери природних ненасичених жирних кислот – транс-ізомери.

Результати багатьох наукових досліджень показали, що споживання жирів, які у своєму складі містять транс-ізомери жирних кислот, порушує в організмі людини роботу ферментів, клітинних мембран, сприяє збільшенню рівня холестерину в крові та підвищує ризик серцевих захворювань [1 – 5]. У зв'язку з цим у Європейському Парламенті було прийнято Резолюцію про обмеження вмісту таких жирів у продуктів харчу-



вання на території ЄС – не більше 2 % від вмісту загального жиру. Високий вміст транс-ізомерів (до 60 %) мають харчові саломаси, що отримують методом часткової гідрогенізації рослинних олій [6]. Маргарина продукція, виготовлена з таких саломасів, навіть при використанні в рецептурі рослинних олій, які збагачені лінолевою кислотою, відрізняються високим вмістом ізомеризованих жирних кислот і зниженою концентрацією натуральної лінолевої кислоти. Вона нестачно пластична і, як правило, має крупнокристалічну структуру, нестабільну при зберіганні. Перелічені недоліки можна виправити, застосовуючи для отримання жирових основ маргарину процес переетерифікації жирів. При цьому в якості сировини можна використовувати тверді природні жири, такі як пальмову, пальмоядрову, кокосову олії в суміші з рідкими рослинними оліями, а також повністю гідровані жири. Переетерифікація вказаних сумішей не тільки знижує вміст високоплавкої частки триацилгліцеринів, але й значно збільшує кількість різноманітних триацилгліцеринів у жировій системі, що стимулює її хорошу кристалізацію. Перспективним напрямком отримання спеціальних жирів, призначених для кондитерської, хлібопекарської, молочної та інших галузей харчової промисловості є ферментативна переетерифікація [7].

При розробці рецептур жирових продуктів велике значення має розрахунок оптимальної багатоконпонентної рецептури щодо заданої цільової функції за допомогою методів математичного моделювання, оскільки від раціональності складеної рецептури продукту залежать його прогнозовані якісні показники.

Широко відомо, що в олійно-жировій промисловості найбільша частка в собівартості кінцевого продукту належить сировині. Молочний жир входить до складу багатьох видів харчових продуктів. Вартість вказаного жиру досить висока. Тому дуже часто в рецептурах низки молокозмісних продуктів (спредів, морозива з комбінованим складом сировини), маргаринів, кондитерських виробів використовуються різні види його замінників. Багато з них вітчизняні підприємства змушені закуповувати за кордоном. Це негативно впливає на їхню вартість, а виходить, і на вартість кінцевого продукту.

**Метою роботи** було вивчення можливості використання ферментативної переетерифікації для виробництва замінника молочного жиру підвищеної харчової цінності з нульовим вмістом транс-ізомерів жирних кислот.

**Методика досліджень.** У розроблюваних рецептурах як вихідну сировину використовували наступні жирові інгредієнти: високоолеїнову соняшникову олію («DANKEN», Україна), що виконувала постачальника мононенасичених жирних кислот, пальмоядрову олію і у якості структуроутворювача – пальмовий стеарин. Особливістю зазначених рецептурних компонентів є практично повна відсутність у їхньому складі транс-ізомерів жирних кислот. Використання як рідкого компонента суміші високоолеїнової соняшникової олії замість традиційної, що має високий вміст лінолевої кислоти, спрямоване на підвищення окисної стійкості кінцевого продукту.

Процес переетерифікації тривав 5 годин при

швидкому перемішуванні під дією ферментного препарату Lipozyme RM IM (Novozymes, Данія). Реакція здійснювалась при температурі 70°C під вакуумом. Розчинник не використовувався. Перед використанням ферменту в реакції було здійснено його кондиціонування за вологою високоолеїною соняшниковою олією та першою вихідною сумішшю.

Задача дослідження вирішувалася з використанням математичного моделювання методом симплекс-центроїдних планів [8]. У моделюванні використовувалася спеціальна кубічна модель, що описується виразом:

$$y = \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} x_i x_j + \beta_{123} x_1 x_2 x_3,$$

де  $y$  – функція відклику;  $x_1$  – вміст високоолеїнової соняшникової олії;  $x_2$  – вміст пальмового стеарину;  $x_3$  – вміст пальмоядрової олії;  $\beta_i$ ,  $\beta_{ij}$ ,  $\beta_{123}$  – коефіцієнти поліному.

У якості функції відклику ( $y$ ) використовувався вміст твердого жиру у продуктах переетерифікації при різних температурах ( $t$ ) – ВТЖ<sub>*t*</sub>.

Аналіз вмісту твердого жиру у зразках здійснювався за допомогою імпульсного ядерного магнітного резонансу. Для досліджень використовувався імпульсний ЯМР спектрометр Minispec mq 40 (виробник – фірма Bruker, Німеччина), що мав робочу частоту 40 МГц.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Матриці планування та експериментальні значення функції відклику представлено в табл. 1.

Обробку та аналіз експериментальних даних (табл. 1) було виконано за допомогою пакета Statistica 10 (StatSoft, Inc., USA).

У результаті отримано наступну систему нелінійних рівнянь, що описують факторний простір вмісту твердого жиру при досліджуваних температурах для продуктів ферментативної переетерифікації трикомпонентних жирових сумішей:

$$\begin{cases} \text{ВТЖ}_{10} = -0,45x_1 + 77,75x_2 + 52,05x_3 - 45,38x_1x_2 - \\ -15,60x_1x_3 - 9,60x_2x_3 - 113,82x_1x_2x_3 \\ \text{ВТЖ}_{20} = 0,13x_1 + 61,06x_2 + 17,57x_3 - 66,43x_1x_2 - \\ -19,80x_1x_3 - 21,55x_2x_3 + 2,54x_1x_2x_3 \\ \text{ВТЖ}_{30} = 0,31x_1 + 34,09x_2 - 0,42x_3 - 46,42x_1x_2 - \\ -0,22x_1x_3 - 30,28x_2x_3 + 33,24x_1x_2x_3 \\ \text{ВТЖ}_{35} = 0,19x_1 + 22,97x_2 - 0,08x_3 - 35,28x_1x_2 - \\ +0,23x_1x_3 - 34,62x_2x_3 + 40,34x_1x_2x_3 \end{cases}$$

Адекватність отриманих моделей перевірялась методом дисперсійного аналізу, результати якого представлено в табл. 2.

Дані, наведені в табл. 2, та значення коефіцієнтів детермінації ( $R^2$  та  $R^2_{\text{adj}}$ ), близькі до одиниці, дозволяють зробити висновок, що отримані моделі адекватно описують відклик.

В графічному вигляді моделі залежності вмісту твердого жиру у продуктах переетерифікації від компонентного складу вихідної суміші при найбільш характерних температурах застосування представлено на рис. 1, 2.

Апробація розроблених математичних моделей була виконана з використанням у якості еталона заміни молочного жиру BUTAO 50 (виробник – фірма Aarhus United A/S). При цьому в якості цільових значень функцій відклику було обрано вміст твердої фази в еталоні за температур 10–35 °С.

Таблиця 1 – Матриця планування та значення функцій відклику

Високоолеїнова соняшникова олія	Пальмовий стеарин	Пальмоядрова олія	Вміст твердого жиру при різних температурах			
			10 °С	20 °С	30 °С	35 °С
$x_1$	$x_2$	$x_3$	ВТЖ <sub>10</sub>	ВТЖ <sub>20</sub>	ВТЖ <sub>30</sub>	ВТЖ <sub>35</sub>
1,00	0,00	0,00	10	20	30	35
0,00	1,00	0,00	76,9	60,1	33,3	22,6
0,00	0,00	1,00	51,0	17,3	0,0	0,0
0,50	0,50	0,00	26,9	12,9	4,5	2,2
0,50	0,00	0,50	21,3	3,5	0,0	0,0
0,00	0,50	0,50	60,6	32,7	8,9	2,5
0,33	0,33	0,33	26,7	10,3	2,0	0,0
0,67	0,17	0,17	12,3	4,8	2,0	0,9
0,17	0,67	0,17	55,8	37,6	17,8	9,9
0,17	0,17	0,67	46,0	17,7	0,8	0,0

Таблиця 2 – Дисперсійний аналіз моделей

Показники	Значення показників для моделей залежності ВТЖ від вмісту компонентів при різних температурах			
	10 °С	20 °С	30 °С	35 °С
Сума квадратів, SS	4955	2829	894	361
F-критерій	68,7	32,0	19,7	17,83
Рівень значущості, p	0,000025	0,000300	0,001327	0,008863
Коефіцієнт детермінації, R <sup>2</sup>	0,9515	0,9853	0,9817	0,9832
Скорегований коефіцієнт детермінації, R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0,9377	0,9670	0,9589	0,9623

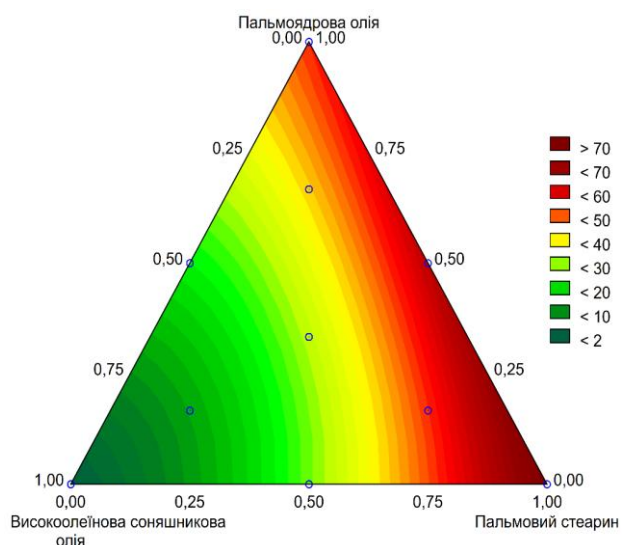


Рис. 1 – Тернарний графік залежності вмісту твердої фази (%) у продуктах ферментативної переетерифікації при температурі холодильника (10 °С) від співвідношення компонентів вихідної жирової суміші

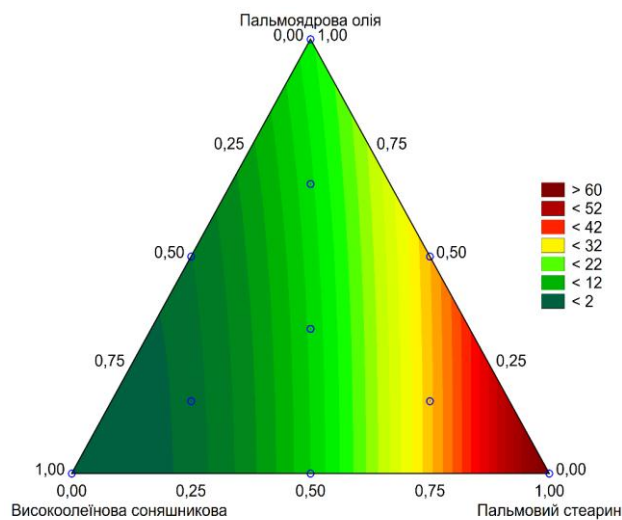


Рис. 2 – Тернарний графік залежності вмісту твердої фази (%) у продуктах ферментативної переетерифікації при кімнатній температурі (20 °С) від співвідношення компонентів вихідної жирової суміші

Чисельна оптимізація в середовищі Statistica 10 дозволила визначити компонентний склад вихідної жирової суміші, продукт ферментативної переетерифікації якої має максимально наближену до еталона консистенцію: високоолеїнова соняшникова олія – 25 %, пальмовий стеарин – 20 %, пальмоядрова олія – 55 %. На рис. 3 представлені чисельні значення вмісту твердого жиру у змодельованій рецептурі продукту ферментативної переетерифікації, а також в еталоні – заміниці молочного жиру BUTAO 50.

Як можна спостерігати (рис. 3), розроблений за ферментативною технологією переетерифікації заміник молочного жиру з нульовим вмістом транс-ізомерів жирних кислот має близькі до еталону чисельні значення вмісту твердого жиру при досліджуваних температурах.

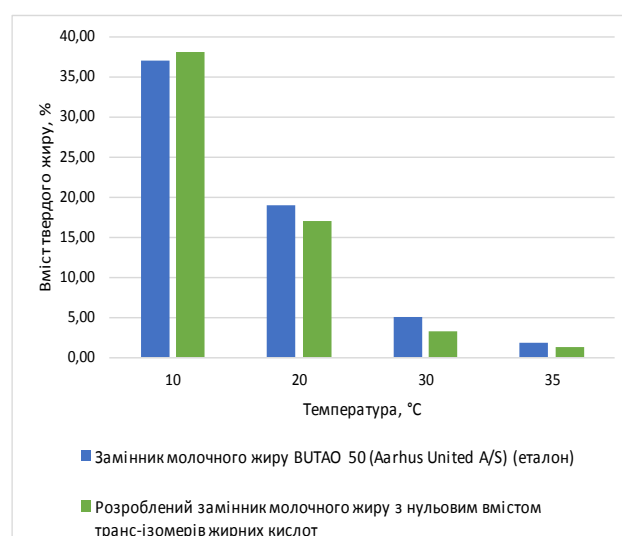


Рис. 3 – Порівняльний аналіз вмісту твердого жиру у розробленому заміниці молочного жиру з нульовим вмістом транс-ізомерів жирних кислот та промислового заміниці молочного жиру BUTAO 50

**Висновки.** В роботі показано можливість використання ферментативної переестерифікації жирів з застосуванням препарату Lipozyme RM IM для виробництва заміниacza молочного жиру підвищеної харчової цінності з нульовим вмістом транс-ізомерів жирних кислот.

Отримано математичну модель, яка дозволяє на основі даних про компонентний склад жирової основи прогнозувати вміст твердої фази в продуктах ферментативної переестерифікації, що є одним із найважливіших способів оцінки їх консистенції.

Крім того, модель дозволяє вирішувати зворотну задачу – виходячи з цільової консистенції жирового продукту знаходити його рецептуру.

Розробку може бути використано при створенні промислової технології спеціальних жирів зі зниженим та нульовим вмістом транс-ізомерів жирних кислот.

#### Список літератури

1. Dijkstra A. J. Trans fatty acids / A.J. Dijkstra, R. J. Hamilton, W. Hamm. – Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 2008. 256 pp.
2. Lemaitre, R. N. Trans-fatty acids and sudden cardiac death / R. N. Lemaitre, I. B. King, D. Mozaffarian // *Atherosclerosis Supplements*. 2006. Vol. 7. № 2. P. 13–15.
3. Booker C. S. Trans fatty acids and cardiovascular health: Translation of the evidence base / C. S. Booker, J. I. Mann // *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*. 2008. Vol. 18. №6. P. 448–456.
4. Stanley J. The implications of recent research on trans fatty acids /

- J. Stanley // *Lipid Technology*. 2007. Vol. 19. №1. P. 16–17.
5. Ascherio A. Trans fatty acids and blood lipids / A. Ascherio // *Atherosclerosis Supplements*. 2006. Vol. 7. №2. P. 25–27.
6. Shahidi F. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6th Edition / F. Shahidi. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2005. 3616 pp.
7. Dijkstra A. Interesterification, chemical or enzymatic catalysis / A. Dijkstra // *Lipid Technology*. 2015. Vol. 27. № 6. P. 134–136.
8. Myers R. *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. 4th ed. / R. Myers, D. Montgomery, C. Anderson-Cook. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons. 2016. 825 pp.

#### References

1. Dijkstra A. J., Hamilton R. J., & Hamm, W. (2008). *Trans fatty acids*. Oxford: Blackwell Publishing.
2. Lemaitre R., King, I., Mozaffarian, D. (2006). Trans-fatty acids and sudden cardiac death. *Atherosclerosis Supplements*, 7(2), pp.13–15.
3. Booker, C. and Mann, J. (2008). Trans fatty acids and cardiovascular health: Translation of the evidence base. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*, 18(6), pp. 448-456.
4. Stanley, J. (2007). The implications of recent research on trans fatty acids. *Lipid Technology*, 19(1), pp. 16–17.
5. Ascherio, A. (2006). Trans fatty acids and blood lipids. *Atherosclerosis Supplements*, 7(2), pp. 25–27.
6. Shahidi, F. and Bailey, A. (2005). *Bailey's industrial oil and fat products*. Hoboken, N. J.: Wiley-Interscience.
7. Dijkstra A. (2015). Interesterification, chemical or enzymatic catalysis. *Lipid Technology*, 27(6). pp.134–136.
8. Myers R., Montgomery D. and Anderson-Cook C. (2016). *Response surface methodology*. Hoboken: Wiley.

Надійшла (received) 05.11.2018

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Некрасов Павло Олександрович (Некрасов Павел Александрович, Nekrasov Pavlo)** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри технології жирів та продуктів бродіння; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1791-8822>; email: [nekrasov2007@gmail.com](mailto:nekrasov2007@gmail.com)

**Гудзь Ольга Миколаївна (Гудзь Ольга Николаевна, Gudz Olga)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач навчальної лабораторії кафедри технології жирів та продуктів бродіння; м. Харків, Україна; email: [gudzolia2017@gmail.com](mailto:gudzolia2017@gmail.com)

**Созоник Вікторія Валеріївна (Созоник Виктория Валериевна, Sozonik Viktoriia)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; м. Харків, Україна.

*Е. А. БЕЛЯНОВСКАЯ, Г. Н. ПУСТОВОЙ, К. М. СУХОЙ, Е. В. КОЛОМИЕЦ, М. П. СУХОЙ*

### **АДСОРБЦИОННЫЕ ХОЛОДИЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТНЫХ АДСОРБЕНТОВ «СИЛИКАГЕЛЬ – СУЛЬФАТ НАТРИЯ»**

Исследованы процессы эксплуатации адсорбционной холодильной гелиоустановки на основе композитных адсорбентов «силикагель – натрий сульфат». Получила дальнейшее развитие методика расчета адсорбционного солнечного холодильника. Проанализирован рабочий цикл солнечного адсорбционного холодильника. Установлены основные факторы, влияющие на холодильный коэффициент цикла адсорбционной холодильной гелиоустановки на основе композита «силикагель – сульфат натрия»: состав и адсорбционная емкость композита, определяющие его массу, разность температуры адсорбента и температуры регенерации. Выявлена корреляция между составом адсорбента и холодильным коэффициентом установки. Показан рост холодильного коэффициента при росте содержания сульфата натрия в композите, как следствие снижения массы адсорбента. Подтверждено влияние режима процесса регенерации композита на холодильный коэффициент установки. Показан рост величины холодильного коэффициента при снижении разницы температур адсорбента и температуры регенерации в интервале 85 – 55 °С. Определено, что максимальные значения холодильного коэффициента 1,14 соответствуют разнице между температурой адсорбента и температурой регенерации, равной 55 °С, для композитов, содержащих около 20 масс. % силикагеля и 80 масс. % сульфата натрия.

**Ключевые слова:** адсорбционный холодильник, композитный адсорбент, холодильный коэффициент, адсорбция, адсорбционная емкость, температура регенерации.

### *О. А. БЕЛЯНОВСЬКА, Г. М. ПУСТОВОЙ, К. М. СУХИЙ, О. В. КОЛОМІЄЦЬ, М. П. СУХИЙ* **АДСОРБЦІЙНІ ХОЛОДИЛЬНІ УСТАНОВКИ НА ОСНОВІ КОМПОЗИТНИХ АДСОРБЕНТІВ «СИЛКАГЕЛЬ – НАТРІЙ СУЛЬФАТ»**

Досліджено процеси експлуатації адсорбційної холодильної гелиоустановки на основі композитних адсорбентів «силикагель – натрий сульфат». Отримала подальший розвиток методика розрахунку адсорбційного сонячного холодильника, яка включає встановлення кількості тепла, яке необхідно відібрати з холодильної камери, зокрема, тепла, що йде на охолодження самої камери і внесених продуктів і на покриття теплових втрат як самої камери так і при відкритті камери при внесенні продуктів, розрахунок мас робочої рідини (води) та адсорбенту, кількості теплоти, яку необхідно затратити на регенерацію адсорбенту, а також визначення холодильного коефіцієнта. Встановлено основні фактори, які впливають на холодильний коефіцієнт циклу адсорбційної холодильної гелиоустановки на основі композиту «силикагель – натрий сульфат»: склад і адсорбційна ємність композиту, що визначають його масу, різниця температури адсорбенту і температури регенерації. Виявлено кореляцію між складом адсорбенту та холодильним коефіцієнтом установки. Показано зростання холодильного коефіцієнту при зростанні вмісту натрій сульфату в композиті, як результат зниження маси адсорбента. Підтверджено вплив режиму процесу регенерації композита на холодильний коефіцієнт установки. Показано зростання величини холодильного коефіцієнту при зниженні різниці температур адсорбенту та температури регенерації в інтервалі 85 – 55 °С. Визначено, що максимальні значення холодильного коефіцієнта 1,14 відповідають різниці між температурою адсорбенту та температурою регенерації, яка дорівнює 55 °С, для композитів, які містять близько 20 мас. % силикагелю та 80 мас. % натрій сульфату.

**Ключеві слова:** адсорбційний холодильник, композитний адсорбент, холодильний коефіцієнт, адсорбція, адсорбційна ємність, температура регенерації.

### *E. A. BELYANOVSKAYA, G. N. PUSTOVOY, K. M. SUKHYY, O. V. KOLOMIYETS, M. P. SUKHYY* **ADSORPTIVE CHILLING DEVICES BASED ON COMPOSITE ADSORBENTS «SILICA GEL – SODIUM SULPHATE»**

The operation processes of adsorptive solar chilling device on the basis of composite adsorbents 'silica gel - sodium sulphate' were studied. The main factors affected the coefficient of energy performance of the cycle of solar adsorptive chilling device based on the composites 'silica gel – sodium sulfate' were stated to be composition and adsorption capacity of the composite, determining its mass, difference between the temperature of the adsorbent and the temperature of regeneration. The correlation between the composition of the adsorbent and the coefficient of energy performance of the device was revealed. The coefficient of energy performance is increased with raising sodium sulfate content in the composite, as a consequence of decreasing of adsorbent mass. Effect of the regeneration process parameters on the composite on the coefficient of performance of the adsorptive chiller was stated. The growth of the coefficient of performance is shown with decreasing the difference between adsorbent temperature and regeneration temperature from 85 to 55 °C. It has been determined that the maximum values of the coefficient of performance of studied solar adsorptive chiller about of 1.14 correspond to the difference between the adsorbent temperature and the regeneration temperature of 55 °C for composites containing about 20 wt. % silica gel and 80 wt. % sodium sulphate.

**Key words:** adsorptive chiller, composite adsorbent, coefficient of performance, adsorption, adsorptive capacity, regeneration temperature.

**Введение.** Одна из ключевых проблем хранения сельскохозяйственной продукции заключается в соблюдении температурного режима хранения, особенно в летний период, когда эксплуатация традиционно применяемых паровых компрессионных холодильных установок требует значительных затрат электроэнергии, и, следовательно, ископаемых топлив и затрудняет утилизацию тепловой энергии.

Альтернативой подобным системам является адсорбционные холодильные гелиоустановки, так называемые солнечные адсорбционные холодильники, по-

зволяющие использовать нетрадиционные источники низко-потенциальной тепловой энергии, и экологически безопасные хладагенты.

**Постановка проблемы в общем виде и ее связь с важными научными или практическими задачами.** Адсорбционные холодильные гелиоустановки включают солнечный коллектор, адсорбер, конденсатор и расположен у холодильной камеры испаритель. Их эксплуатация обычно осуществляется в два этапа. Первый – адсорбция и испарение хладагента, за счет которого происходит снижение температуры в холо-

© О. А. Беляновська, Г. М. Пустовой, К. М. Сухий, О. В. Коломієць, М. П. Сухий, 2018

дильной камере. Второй – регенерация адсорбента, то есть десорбция и конденсация хладагента. При этом адсорбент нагревают до температуры регенерации внешними источниками. В качестве хладагентов используют воду [1], аммиак [2], метанол [2], этанол [2], из которых не только экологически наиболее безопасным, но и доступным является вода. В качестве адсорбентов применяют активированный уголь [2] силикагель [1], цеолит [2], соли  $MnCl_2$ ,  $NH_4Cl$ , хлорид стронция, бромид натрия [3]. Типичные адсорбенты, в частности, силикагели и цеолиты, обладают низкой адсорбционной емкостью и высокой температурой регенерации, превышающей  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , что не только предполагает использование больших количеств адсорбента, но и жестко ограничивает потенциал источника теплоты.

Более высокая адсорбционная емкость зарегистрирована для массивных солей. Тем не менее, эксплуатация массивных солей осложнена их коррозионной активностью. Кроме того, гидратация массивных солей в стационарном режиме сопровождается образованием гидратных пленок, блокирующих доступ влаги к безводной соли, что существенно замедляет процесс адсорбции и охлаждения. Поэтому циклирование массивных солей невозможно без механического диспергирования в процессе эксплуатации.

Преодоление этой проблемы возможно путем создания композитов «соль в пористой матрице». Примером подобных материалов являются адсорбенты  $BaCl_2$ /вермикулит [4],  $CaCl_2$ /вспененный графит [5],  $LiCl$ /силикагель [6], а также нанодисперсные композитные адсорбенты, синтезированные золь – гель методом, а именно, сульфат натрия/силикагель [7, 8].

Ключевыми факторами, влияющими на эксплуатационные характеристики адсорбционных холодильников, являются, прежде всего, свойства используемых адсорбентов, определяющие конструктивные и эксплуатационные характеристики установки.

В связи с этим целесообразно изучение корреляции эксплуатационных характеристик адсорбционных холодильных гелиоустановок и свойств композитов «силикагель – натрий сульфат», синтезированного золь – гель методом.

**Изложение основного материала исследований.** Основными конструктивными элементами адсорбционного холодильника [9], согласно рис. 1, является адсорбер (1), конденсатор (5) и расположенный в холодильной камере (6) испаритель (4). На лицевой стороне адсорбера установлен прозрачный сотовый поликарбонатный пластик САН (толщиной 8 мм) с интегральным коэффициентом пропускания на уровне 0,88, а в нижней части расположены композитный адсорбент «силикагель – натрий сульфат», который синтезирован согласно [7]. В качестве хладагента использована вода. Холодильная камера объемом  $3\text{ м}^3$  изготовлена из стали марки 30Х толщиной 0,5 мм. В качестве теплоизоляции использовали пенополистирол.

Адсорбционный холодильник работает согласно термодинамическому циклу, изображенному на рис. 2. Получение холода, то есть адсорбция и испа-

рение воды, изображает линия 3 – 4 – 1, а регенерацию адсорбента, сопровождаемую десорбцией и конденсацией воды – 1 – 2 – 3. Работа осуществляется в два этапа. Первый этап – получение холода. Открывают кран (9). Пары воды начинают диффундировать через конденсатор к адсорберу. За счет адсорбции воды адсорбционным материалом происходит ее испарение в испарителе (4), создает холодильный эффект в холодильной камере (6). Поскольку в стенках холодильника содержится большой объем воды, холод в камере (6) поддерживается на уровне  $5 - 10\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 – 20 часов, до следующего цикла.

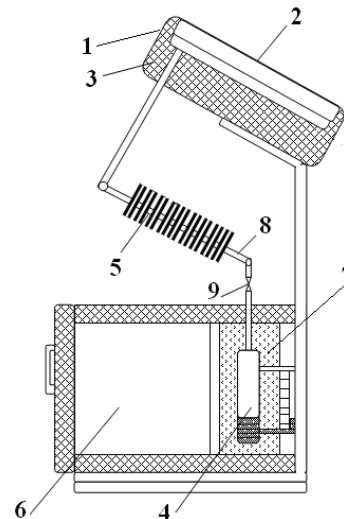


Рис. 1 – Адсорбционный холодильник:  
1 – адсорбер; 2 – прозрачная изоляция; 3 – адсорбент;  
4 – испаритель; 5 – конденсатор; 6 – холодильная камера;  
7 – водяной аккумулятор холода; 8 – труба; 9 – кран [9]

При поглощении воды адсорбционным материалом (3) температура в адсорбере (1) существенно повышается за счет выделения теплоты адсорбции.

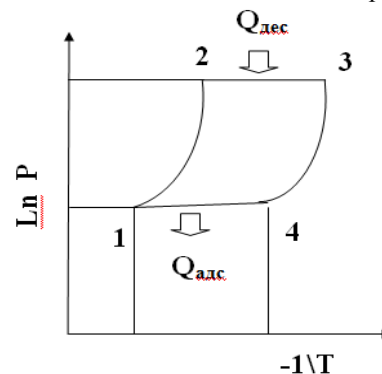


Рис. 2 – Рабочий цикл адсорбционного холодильника [10]

Второй этап – регенерация адсорбента. Закрывают кран (9), нагревают адсорбционный материал (3), используя солнечную энергию. Вода собирается в конденсаторе (5) дальше сливается в испаритель (4) и начинается процесс получения холода.

Расчет количества тепла, которое необходимо отобрать из холодильной камеры в течение суток, проводили соответственно [10] как сумму тепла,

идушего на охлаждение самой камеры и внесенных продуктов и на покрытие тепловых потерь, как самой камеры, так и при открывании камеры при внесении продуктов:

$$Q_1 = C \cdot m \cdot \Delta T + C_{\Pi} \cdot m_{\Pi} \cdot \Delta T + \sum Q_z, \text{ кДж} \quad (1)$$

где  $C$  – теплоемкость элементов конструкции, кДж/кг·°C;  $C_{\Pi}$  – теплоемкость продуктов внесенных в холодильную камеру, кДж / кг·°C;  $\Delta T$  – разность температуры окружающей среды и среднесуточной температуры в холодильной камере, °C;  $m, m_{\Pi}$  – масса холодильной камеры и внесенных продуктов соответственно, кг;  $\sum Q_z$  – сумма теплопритоков в камеру в результате теплопередачи через ее стенки, пол и потолок, от инфильтрации наружного воздуха при открытии камеры и нагрева от освещения, кДж.

Теплопритоки в камеру путем теплопередачи в течение суток определяли согласно [11] как произведение тепловой нагрузки при теплопередаче через стенки, пол и потолок камеры и периода эксплуатации:

$$Q_{с\tau} = K \cdot F \cdot \Delta t \cdot \tau, \quad (2)$$

где  $K$  – коэффициент теплопередачи кВт/м<sup>2</sup>·°C;  $F$  – площадь внешней поверхности камеры, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – период эксплуатации в течение суток, с;  $\Delta t$  – разность температур воздуха по обе стороны стенки, °C.

Коэффициент теплопередачи рассчитывали согласно [11]:

$$K = \frac{1}{\left( \frac{1}{\alpha_{v1}} + \frac{\delta}{\lambda_m} + \frac{\delta_{iz}}{\lambda_{iz}} + \frac{1}{\alpha_{v2}} \right)}, \quad (3)$$

где  $\alpha_{v1}$  и  $\alpha_{v2}$  – коэффициенты теплоотдачи для воздуха внутри и снаружи холодильной камеры соответственно, кВт/м<sup>2</sup>·K;  $\delta$  и  $\delta_{iz}$  – толщина стенок холодильной камеры и теплоизоляции, м;  $\lambda_m$  и  $\lambda_{iz}$  – коэффициенты теплопроводности стенок холодильной камеры и теплоизоляции, кВт/м·K.

Теплопритоки в камеру вследствие открытия дверей [11], вычисляли как произведение тепловой нагрузки и продолжительности открытия дверей в течение суток:

$$Q_{инф} = q \cdot D_{\tau} \cdot D_f \cdot (1 - E) \cdot \tau_b, \quad (4)$$

где  $q$  – суммарная суточная тепловая нагрузка на холодильную камеру для воздушного потока, полностью установившегося с учетом разности плотностей, тепло- и влагосодержания внутреннего и наружного воздуха, а также размеров дверного проема, кВт;  $D_{\tau}$  – коэффициент, учитывающий время, когда в течение суток двери открыты;  $D_f$  – коэффициент, учитывающий характер воздушного потока в дверном проеме;  $E$  – степень эффективности защитного устройства дверного проема;  $\tau_b$  – время, когда в течение суток двери открыты, с.

Тепловые притоки в результате работы осветительных приборов определяли как произведение количества светильников, мощности светильника и периода работы в течение суток [11].

Отбор тепла из холодильной камеры осуществляется за счет испарения воды в испарителе. Количество тепла, которое отбирается в холодильной камере

при испарении воды, принимая во внимание теплоту испарения воды ( $\Delta H_{исп}$ ), может быть рассчитана как:

$$Q_2 = \Delta H_{исп} \cdot m_B, \text{ кДж} \quad (5)$$

отсюда можно рассчитать массу воды ( $m_B$ , кг) для обеспечения отбора необходимого количества теплоты в холодильной камере.

Для компенсации дневных колебаний погодных условий массу рабочей жидкости предлагается повысить на 50 %. Таким образом, масса воды в испарителе будет составлять 0,20 кг.

Исходя из адсорбционной емкости композита «силикагель/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>» по данным работы [8] можно рассчитать массу адсорбента, которую необходимо разместить в адсорбере. Количество теплоты, которое необходимо затратить на регенерацию адсорбента ( $Q_3$ , кДж) можно рассчитать по формуле:

$$Q_3 = m_k \cdot C_k \cdot \Delta T_1 + m_B \cdot C_B \cdot \Delta T_1 + m_B \cdot \Delta H_{дес}, \quad (6)$$

где  $\Delta T_1$  – разница температуры адсорбента и температуры регенерации, °C;  $\Delta H_{дес}$  – теплота десорбции воды, кДж/кг;  $m_k, m_B$  – соответственно масса композита и адсорбированной воды, кг;  $C_k, C_B$  – теплоемкость композита и воды соответственно, кДж/кг·°C.

Холодильный коэффициент определяли как отношение количества, которое отбирается в холодильной камере при испарении воды, и расхода теплоты на регенерацию адсорбента, то есть:

$$\varepsilon = \frac{Q_1}{Q_3}, \quad (7)$$

где  $\varepsilon$  – холодильный коэффициент;  $Q_1$  – количество теплоты, которое необходимо отобрать от холодильной камеры, кДж;  $Q_3$  – количество теплоты, которое необходимо затратить на регенерацию адсорбента, кДж.

Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Холодильный коэффициент адсорбционного солнечного холодильника на основе композита «силикагель – сульфат натрия»

Состав адсорбента, мас. %		Адсорбционная емкость [7], кг/кг	Масса адсорбента $M_{алс}$ , кг.	Холодильный коэффициент при $\Delta T_1$ , °C			
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Силикагель			55	65	75	85
80	20	1,349	0,58	1,14	1,11	1,09	1,07
60	40	1,060	0,74	1,13	1,10	1,08	1,06
40	60	0,771	1,01	1,12	1,09	1,07	1,05
20	80	0,482	1,62	1,09	1,06	1,04	1,02

Установлено, что повышение содержания сульфата натрия в композите способствует, очевидно, снижению массы композита, и, следовательно, количества теплоты, которое необходимо потратить на регенерацию адсорбента.

Максимальные значения холодильного коэффициента соответствуют композитов, содержащих, мас. %:

силикагель – 20 и сульфат натрия – 80. На величину количества теплоты, которое необходимо для регенерации композита  $Q_3$ , и, следовательно, холодильного коэффициента существенно влияет разница температуры адсорбента и температуры регенерации  $\Delta T_1$ .

С ее ростом наблюдается монотонное уменьшение холодильного коэффициента. Максимальные значения  $\epsilon$  установлены при  $\Delta T_1 = 65^\circ \text{C}$ .

#### Выводы.

Проведено исследование процессов эксплуатации адсорбционной холодильной гелиоустановки на основе композитных адсорбентов «силикагель – натрий сульфат». Определены основные технологические параметры, которые влияют на холодильный коэффициент цикла.

Показана корреляция между составом адсорбента и холодильным коэффициентом установки. Показано увеличение холодильного коэффициента при росте содержания сульфата натрия в композите. Подтверждено корреляцию режима процесса регенерации композита и холодильным коэффициентом установки. Установлено рост величины холодильного коэффициента при уменьшении разницы температур адсорбента и температуры регенерации  $\Delta T_1$ .

Установлено, что максимальные значения холодильного коэффициента соответствуют  $\Delta T_1 = 65^\circ \text{C}$  для композитов, которые содержат около, мас. %: силикагель – 20 и сульфат натрия – 80.

Представленная работа выполнена при частичном госбюджетном финансировании (номер госрегистрации НДР 0118U003343).

#### Список литературы

1. Z.S. Lu, R.Z. Wang, Z.Z. Xia, Q.B. Wu, Y.M. Sun, Z.Y. Chen. An analysis of the performance of a novel solar silica gel–water adsorption air conditioning. *Applied Thermal Engineering*. 31(17–18): 3636–3642, 2011.
2. G. Santori, Ch. Di Santis. Optimal fluids for adsorptive cooling and heating. *Sustainable Materials and Technologies*. 16: 30116-6, doi: 10.1016/j.susmat.2017.04.005
3. H. S. Bao, R. G. Oliveira, R. Z. Wang, L. W. Wang, Z. W. Ma. Working pairs for resorption refrigerator. *Applied Thermal Engineering*. 31(14–15): 3015–3021, 2011.
4. Y. Zhong, R. E. Critoph, R. N. Thorpe, Z. Tamainot-Telto, Yu. I. Aristov. Isothermal sorption characteristics of the  $\text{BaCl}_2\text{-NH}_3$  pair in a vermiculite host matrix. *Applied Thermal Engineering*. 27(14–15). 2007. p. 2455–2462.
5. S. L. Li, Z. Z. Xia, J. Y. Wu, J. Li, R. Z. Wang, L. W. Wang. Experimental study of a novel  $\text{CaCl}_2/\text{expanded graphite-NH}_3$  adsorption refrigerator. *International Journal of Refrigeration*. 33(1). 2010. p. 61–69.
6. G. Maggio, L. G. Gordeeva, A. Freni, Yu. I. Aristov, G. Santori, F. Polonara, G. Restuccia. Simulation of a solid sorption ice-maker based on the novel composite sorbent «lithium chloride in silica gel pores». *Applied Thermal Engineering*. 29(8–9). 2009. p. 1714–1720.
7. K. Sukhyy, E. Belyanovskaya, V. Kovalenko, V. Kotok, M. Sukhyy, E. Kolomyiets, M. Gubynskyi, O. Yeromin, O. Prokopenko The study of properties of composite adsorptive materials «silica gel – crystalline hydrate» for heat storage devices. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 91(1). 2018. p. 52–58.

8. K. M. Sukhyy, E. A. Belyanovskaya, Ya. N. Kozlov, E. V. Kolomyiets, M. P. Sukhyy. Structure and adsorption properties of the composites «silica gel – sodium sulphate», obtained by sole gel method. *Applied Thermal Engineering*. 64. 2014. p. 408–412.
9. Пат. 86227 Україна, МПК F 25 B 17/00. Адсорбційний холодильник / Сухий К. М., Сухий М. П., Коломієць О. В. [та ін.]; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет». № u2013 05136; заявл. 22.04.2013 опубл. 25.12.2013, Бюл. № 24.
10. О. В. Коломієць, О. А. Беляновська, К. М. Сухий, О. М. Прокопенко, Я. М. Козлов, М. П. Сухий. Основні робочі характеристики сонячного адсорбційного холодильника на основі композитного сорбенту «силикагель/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ». *Одеська національна академія харчових технологій. Наукові праці*. 2(47). 2015. p. 176–181, .
11. Руководство по расчету теплового баланса холодильных камер и выбору основных проектных параметров холодильных установок. М.: Остров, 1999. с. 56.

#### References (transliterated)

1. Z.S. Lu, R.Z. Wang, Z.Z. Xia, Q.B. Wu, Y.M. Sun, Z.Y. Chen. An analysis of the performance of a novel solar silica gel–water adsorption air conditioning. *Applied Thermal Engineering*. 31(17–18): 3636–3642, 2011.
2. G. Santori, Ch. Di Santis. Optimal fluids for adsorptive cooling and heating. *Sustainable Materials and Technologies*. 16: 30116-6, doi: 10.1016/j.susmat.2017.04.005
3. H. S. Bao, R. G. Oliveira, R. Z. Wang, L. W. Wang, Z. W. Ma. Working pairs for resorption refrigerator. *Applied Thermal Engineering*. 31(14–15): 3015–3021, 2011.
4. Y. Zhong, R. E. Critoph, R. N. Thorpe, Z. Tamainot-Telto, Yu. I. Aristov. Isothermal sorption characteristics of the  $\text{BaCl}_2\text{-NH}_3$  pair in a vermiculite host matrix. *Applied Thermal Engineering*. 27(14–15). 2007. p. 2455–2462.
5. S. L. Li, Z. Z. Xia, J. Y. Wu, J. Li, R. Z. Wang, L. W. Wang. Experimental study of a novel  $\text{CaCl}_2/\text{expanded graphite-NH}_3$  adsorption refrigerator. *International Journal of Refrigeration*. 33(1). 2010. p. 61–69.
6. G. Maggio, L. G. Gordeeva, A. Freni, Yu. I. Aristov, G. Santori, F. Polonara, G. Restuccia. Simulation of a solid sorption ice-maker based on the novel composite sorbent «lithium chloride in silica gel pores». *Applied Thermal Engineering*. 29(8–9). 2009. p. 1714–1720.
7. K. Sukhyy, E. Belyanovskaya, V. Kovalenko, V. Kotok, M. Sukhyy, E. Kolomyiets, M. Gubynskyi, O. Yeromin, O. Prokopenko The study of properties of composite adsorptive materials «silica gel – crystalline hydrate» for heat storage devices. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 91(1). 2018. p. 52–58.
8. K. M. Sukhyy, E. A. Belyanovskaya, Ya. N. Kozlov, E. V. Kolomyiets, M. P. Sukhyy. Structure and adsorption properties of the composites «silica gel – sodium sulphate», obtained by sole gel method. *Applied Thermal Engineering*. 64. 2014. p. 408–412.
9. Pat. 86227 Ukraine, МПК F 25 B 17/00. Adsorbtsiyniy kholodilnik / Sukhyy K. M., Sukhyy M. P., Kolomyiets O. V. [ta in.]; Dergavniy vischthiy navchalniy zaklad «Ukrainskiy dergavniy khimiko-tehnologicheskii universitet». № u 2013 05136; yayavl. 22.04.2013 opubl. 25.12.2013, Bul. № 24 (in Ukraine)
10. O. V. Kolomyiets, O. A. Belyanovska, K. M. Sukhyy, O.M. Prokopenko, Ya. M. Kozlov, M. P. Sukhyy. Osnovni robochi kharakteristiki sonyachnogo adsorbtsiynogo kholodilnika na osnovi kompozitnogo sorbenty «silikagel/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . *Odeska natsionalna akademiya kharchovyh tekhnologiy. Naukovi pratsi*. 2(47). 2015. P. 176–181, (in Ukraine).
11. Rukovodstvo po raschetu teplovogo balansa kholodilnykh kamer I vyboru osnovnykh proektnykh parametrov kholodilnykh ustanovok. M.: Ostrom, 1999. p. 56 (in Russian).

Надійшла (received) 17.11.2018

**Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors**

**Беляновська Олена Анатоліївна (Беляновская Елена Анатольевна, Belyanovskaya Elena Anatolyevna)** – кандидат технічних наук, доцент кафедри енергетики, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1873-4574>;  
e-mail: belyanovskaya@voliacable.com.

**Пустовой Григорій Миколайович (Пустовой Григорий Николаевич, Pustovoy Grigoriy Nikolayevich)** – студент, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»; м. Дніпро, Україна;  
e-mail: stargrimm@gmail.com

**Сухий Костянтин Михайлович (Сухой Константин Михайлович, Sukhyu Kostyantyn Mikchaylovich)** – доктор технічних наук, професор кафедри переробки пластмас и фото-, нано- и поліграфічних матеріалів, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4585-8268>; e-mail: ksukhyu@gmail.com.

**Коломієць Елена Викторовна (Коломиец Елена Викторовна, Kolomiyets Elena Viktorovna)** – кандидат технічних наук, асистент кафедри енергетики, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3216-649X>; e-mail: lenysik\_kol@i.ua.

**Сухий Михайло Порфирівич (Сухой Михаил Порфирьевич, Sukhyu Mikhailo Porfyrovich)** – кандидат технічних наук, завідуючий кафедрою енергетики ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3906-4592>; e-mail: kaf\_energy@ukr.net.



## З М І С Т

<i>О. Г. Дрючко, Д. О. Стороженко, Н. В. Бунякіна, Б. О. Коробко</i> Фізико-хімічне охарактеризування координаційних нітратів рзє і лужних металів – прекурсорів оксидних поліфункціональних матеріалів .....	3
<i>Т. А. Білоус, А. Г. Тульська, І. Х. Шахін, С. О. Самойленко</i> Обґрунтування вибору промоторів утворення пероксо-груп для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти .....	14
<i>А. О. Майзеліс, В. М. Артеменко</i> Умови формування цинк-нікелевого сплаву з аміакатно-гліцинатного електроліту низької концентрації.....	19
<i>К. С. Рутковська, Г. Г. Тульський, І. В. Сінкевич, В. М. Артеменко</i> Застосування газодифузійного катода в електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію .....	23
<i>С. И. Авина, Г. И. Гринь, Т. В. Школьникова</i> Исследование влияния состава исходной газовой смеси на образование цианистого водорода .....	27
<i>А. Б. Григоров</i> Вплив в'язкості базової оливи на показники якості рециклінгових пластичних мастил .....	31
<i>Ю. А. Селіхов, В. О. Коцаренко, І. Б. Рябова, О. О. Гапонова</i> Інтеграція теплообміну світлопрозорих покриттів в сонячній енергетиці .....	35
<i>Г. М. Шабанова, А. М. Корогодська, С. В. Левадна</i> Уточнення будови системи $CAO - Al_2O_3 - COO$ .....	39
<i>С. А. Леценко, В. М. Артеменко, С. Г. Дерібо, О. Л. Смірнова, Г. С. Лучник, Н. В. Загородніх</i> Шляхи скорочення водоспоживання у гальванічному виробництві.....	45
<i>О. Л. Матрунчик, С. Г. Дерібо, В. Б. Байрачний, Т. О. Подушка</i> Анодні процеси в водних розчинах диметилсульфоксиду .....	51
<i>О. Г. Карандашов, В. Л. Авраменко, Л. П. Підгорна, В. В. Дегтярь</i> Розробка хімічно-стійких епоксидних клеїв для монтажу склопластикових труб .....	55
<i>Д. О. Орешкін, В. А. Чемуранов, О. В. Близнюк</i> Технологія виготовлення композитної арматури періодичного профілю.....	60
<i>Т. О. Ненастіна, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, В. О. Проскура, І. Ю. Ермоленко</i> Електрокаталітичне окислення метанолу на тернарних сплавах кобальту.....	65
<i>Ю. І. Сачанова, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, І. Ю. Ермоленко</i> Базові характеристики комплексних цитратних електролітів на основі заліза (III) для отримання тонкошарових гальванічних покриттів.....	70
<i>А. С. Савенков, І. М. Рищенко, Л. В. Соловей, Т. Ю. Семенцова</i> Дослідження азотно-фосфорних розчинів ....	74
<i>В. В. Штефан, А. С. Єпіфанова, О. В. Кобзєв, М. М. Метеньканич</i> Вольтамперометрія осадження сплаву $Co-Mo$ .....	80
<i>Г. М. Шабанова, А. М. Корогодська, Н. Б. Дев'ятова</i> Обґрунтування можливості використання відходів в технології тампонажних цементів .....	84
<i>П. О. Некрасов, О. М. Гудзь, В. В. Созоник</i> Математичне моделювання властивостей жирових систем з нульовим вмістом транс-ізомерів .....	90
<i>О. А. Беляновська, Г. М. Пустовой, К. М. Сухий, О. В. Коломієць, М. П. Сухий</i> Адсорбційні холодильні установки на основі композитних адсорбентів «силікагель – натрій сульфат».....	94

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>А. Г. Дрючко, Д. А. Стороженко, Н. В. Буякина, Б. О. Коробко</i> Физико-химическое охарактеризирование координационных нитратов рзз и щелочных металлов – прекурсоров оксидных полифункциональных материалов.....	3
<i>Т. А. Белоус, А. Г. Тульская, И. Х. Шахин, С. А. Самойленко</i> Обоснование выбора промоторов образования пероксо-групп для электрохимического синтеза пероксиуксусной кислоты .....	14
<i>А. А. Майзелис, В. М. Артеменко</i> Условия формирования цинк-никелевого сплава из аммиакатно-глицинатного электролита низкой концентрации .....	19
<i>Е. С. Рутковская, Г. Г. Тульский, И. В. Синкевич, В. М. Артеменко</i> Применение газодиффузионного катода в электрохимическом синтезе гипохлорита натрия .....	23
<i>С. І. Авіна, Г. І. Гринь, Т. В. Школьнікова</i> Дослідження впливу складу вихідної газової суміші на утворення ціаністого водню.....	27
<i>А. Б. Григоров</i> Влияние вязкости базового масла на показатели качества рециклинговых пластичных смазок ..	31
<i>Ю. А. Селихов, В. А. Коцаренко, И. Б. Рябова, Е. А. Гапонова</i> Интеграция теплообмена светопрозрачных покрытий в солнечной энергетике .....	35
<i>Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, С. В. Левадная</i> Уточнение строения системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ .....	39
<i>С. А. Леценко, В. М. Артеменко, С. Г. Дерибо, О. Л. Смирнова, А. С. Лучник, Н. В. Загородних</i> Пути сокращения водопотребления в гальваническом производстве.....	45
<i>О. Л. Матрунчик, С. Г. Дерибо, В. Б. Байрачный, Т. О. Подушка</i> Анодные процессы в водных растворах диметилсульфоксида .....	51
<i>О. Г. Карандашов, В. Л. Авраменко, Л. Ф. Подгорная, В. В. Дегтярь</i> Разработка химически стойких эпоксидных клеев для монтажа стеклопластиковых труб .....	55
<i>Д. А. Орешкин, В. А. Чемуранов, А. В. Близнюк</i> Технология изготовления композитной арматуры периодического профиля .....	60
<i>Т. А. Ненастина, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, В. О. Проскурина, И. Ю. Ермоленко</i> Электрокаталитическое окисление метанола на тернарных сплавах кобальта.....	65
<i>Ю. И. Сачанова, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, И. Ю. Ермоленко</i> Базовые характеристики комплексных цитратных электролитов на основе железа (III) для получения тонкослойных гальванических покрытий .....	70
<i>А. С. Савенков, И. М. Рыщенко, Л. В. Соловей, Т. Ю. Семенцова</i> Исследование азотно-фосфорных растворов .....	74
<i>В. В. Штефан, А. С. Епифанова, А. В. Кобзев, М. Н. Метеньканич</i> Вольтамперометрия осаждения сплава $\text{Co-Mo}$ .....	80
<i>Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская, Н. Б. Девятова</i> Обоснование возможности использования отходов в технологии тампонажных цементов .....	84
<i>П. А. Некрасов, О. Н. Гудзь, В. В. Созоник</i> Математическое моделирование свойств жировых систем с нулевым содержанием транс-изомеров .....	90
<i>Е. А. Беляновская, Г. Н. Пустовой, К. М. Сухой, Е. В. Коломиец, М. П. Сухой</i> Адсорбционные холодильные установки на основе композитных адсорбентов «силикагель – сульфат натрия».....	94

## C O N T E N T

<b>O. G. Dryuchko, D. O. Storozhenko, N.V. Bunyakina, B.O.korobko</b> Physico-chemical characterization of coordination nitrates of REE and alkaline metals- precursors of oxide polyfunctional materials .....	3
<b>T. A. Bilous, F. G. Tul'skaya, I. H. Chahine, S. A. Samoylenko</b> Justification of promoters of peroxide-particles formation for electrochemical synthesis of peroxyacetic acid .....	14
<b>A. A. Maizelis, V. M. Artemenko</b> Conditions of zinc-nickel alloy formation from ammonia-glycinate low-concentrated electrolyte.....	19
<b>K. S. Rutkovska, G. G. Tul'skiy, I. V. Senkevich, V. M. Artemenko</b> Application of a gas diffusion cathode in electrochemical synthesis of sodium hypochlorite .....	23
<b>S. I. Avina, G. I. Gryn, T.V. Shkolnikova</b> Research of the influence of the composition of the initial gas mixture on the formation of hydrogen cyanide .....	27
<b>A. B. Grigorov</b> Influence of basic oil viscosity on quality indicators recycling plastic lubricants .....	31
<b>Yu. F. Selikhov, V. A. Kotsarenko, I. B. Ryabova, E. A. Gaponova</b> Integration of heat transfer of light-transfer coatings in solar energy Y .....	35
<b>G. N. Shabanova, A. N. Korogodska, S V Levadna</b> Refinement of the structure of the CaO – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – CoO system .....	39
<b>S. A. Leshchenko, V. M. Artemenko, S. G. Deribo, O. L. Smirnova, H. S. Luchnik, N. V. Zagorodnikh</b> Ways to reduce water consumption in electroplating .....	45
<b>O. L. Matrunchyk, S. G. Deribo, V. B. Bairachniy, T. O. Podushka</b> Anodic processes in dimethyl sulfoxide water solution .....	51
<b>O. G. Karandashov, V. L. Avramenko, L. P. Pidhorna, V. V. Degtyar</b> Development of chemical resistant epoxy adhesives for the glass-plastic pipes installation.....	55
<b>D. A. Oreshkin, V. A. Chemuranov, A. V. Blyznyuk</b> Technology of manufacturing composite valves of a periodic profile .....	60
<b>T. A. Nenastina, M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, V. O. Proskurina, I. Y. Yermolenko</b> Electrocatalytic oxidation of methanol on ternary cobalt alloys.....	65
<b>Yu. I. Sachanova, N. D. Sakhnenko, M. V. Ved', I. Yu. Yermolenko</b> Basic characteristics of the complex citrate electrolytes on the basis of iron for obtaining thin-layer galvanic coatings.....	70
<b>A. S. Savenkov, I. M. Ryshchenko, L. V. Solovey, T. U. Sementsova</b> Researches of nitrogen-phosphorus solutions ....	74
<b>V. Shtefan, A. Yepifanova, O. Kobziev, M. Metenkanych</b> Voltamperometry of Co-Mo alloy deposition.....	80
<b>G. M. Shabanova, A. N. Korogodskaya, N. B. Deviatova</b> Substantiation of the possibility of using waste in the technology of oil well cement.....	84
<b>P. O. Nekrasov, O. M. Gudz, V. V. Sozonik</b> Mathematical modelling of the properties of zero trans fatty systems.....	90
<b>E. A. Belyanovskaya, G. N. Pustovoy, K. M. Sukhyy, O. V. Kolomiyets, M. P. Sukhyy</b> Adsorptive chilling devices based on composite adsorbents «silica gel – sodium sulphate».....	94