МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

MINISTRY OF EDUCATION AND
SCIENCE OF UKRAINE

National Technical University
"Kharkiv Polytechnic Institute"

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 2 (6) 2021

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

Bulletin of the National Technical University "KhPI"

Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology

No. 2 (6) 2021

Collection of Scientific papers

The edition was founded in 1961

Харків
НТУ «ХПІ», 2021

Kharkiv
NTU "KhPI", 2021

Edited with the demo version of
Infix Pro PDF Editor

To remove this notice, visit:
www.iceni.com/unlock.htm

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія = Bulletin of the National Technical University «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology : зб. наук.пр. / Нац. техн. ун-т «Харків. політехн. ін-т». – Харків : НТУ «ХПІ», 2021. – № 2(6) 2021. – 116 с. – ISSN (print) 2079-0821 та ISSN 2708-5252 (Online).

У збірнику надано результати теоретичних і експериментальних досліджень в галузі хімічної технології та інженерії, технічної електрохімії, кераміки, вогнетривів скла та емалей, біотехнології, видобутку та переробки нафти і газу, екології та ресурсозбереження.

The collection presents the results of theoretical and experimental research in the field of chemical technology and engineering, technical electrochemistry, ceramics, refractories of glass and enamels, biotechnology, oil and gas production and refining, ecology and resource conservation.

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

Мова статей – українська, англійська.

«Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія» включено до категорії Б «Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора наук, кандидата наук та ступеня доктора філософії», затвердженого Наказом МОН України № 409 від 17.03.2020 р.

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія включений до зовнішніх інформаційних систем, у тому числі в наукометричну базу даних Index Copernicus (Польща), , індексується пошуковими системами Google Scholar і Crossref; зареєстрований у світовому каталозі періодичних видань бази даних Ulrich's Periodicals Directory (New Jersey, USA).
Офіційний сайт видання: http://ccte.kpi.edu.ua/

Засновник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».

Редакційна колегія серії:
Відповідальний редактор:
Рищенко І. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна.
Відповідальний секретар:
Гапонова О. О., к-т техн. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна.
Члени редколегії:
Авраменко В. Л., к-т техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;
Арсєньєва О. П., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;
Білецький В. С., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;
Близнюк О. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;
Вєдь В. Є., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;
Гринь Г. І., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна; Крамаренко В. Ю., д-р хім. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна; Краснопольський Ю.М., д-р фарм. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна; Лісачук Г.В., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна; Мірошниченко Д.В., д-р техн. наук, с.н.с., НТУ «ХПІ», Україна; Некрасов П. О., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна; Посохов Є. О., д-р хім. наук, НТУ «ХПІ», Україна;
Россихін В. В., д-р мед. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;
Сахненко М. Д., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;
Товажнянський Л. Л., д-р техн. наук, чл.-кор. НАН України, НТУ «ХПІ», Україна;
Тульський Г. Г., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;
Циганков О. В. д-р хім. наук, НТУ «ХПІ», Україна;
Шабанова Г. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;
Шапорев В. П., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;
Levitskii Ivan, Doctor of Science, Professor, Belarusian State Technological University, Republic of Belarus;
Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Univesität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bundesrepublik Deutschland; Ciak Marek J., Dr. hab. Inż., Prof. UWM, Zakład Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, UWM w Olsztynie, Polska;
Rusu Ion Vladimir, Doctor habilitat în Ştiinţe tehnice, Profesor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;
Denafas Gintaras, Dr., Profesor, Associate Prof., Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Lithuania;
Volker Hesse, Dr., Geschäftsführer bei Saint-Gobain Ceramic Materials, Germany.

Founder National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute".

Editorial staff:
Associate editor:
Ryshchenko Igor, dr. tech. sc., prof . NTU"KhPI", Ukraine.
Executive secretary:
Gaponova Olena, Ph.D., asst. prof., NTU «KhPI», Ukraine.

Editorial staff members:
Avramenko Vyacheslav, cd. tech. sc., prof, NTU"KhPI", Ukraine;
Arsenyeva Olga, dr. tech. sc., prof., NTU"KhPI", Ukraine;
Biletskyy Volodymyr, dr. tech. sc., prof., NTU"KhPI", Ukraine;
Bliznjuk Olga, dr. tech. sc., prof., NTU"KhPI", Ukraine;
Ved' Valeriy, dr. tech. sc., prof., NTU"KhPI", Ukraine;
Gryn Grigoriy, dr. tech. sc., prof., NTU"KhPI", Ukraine;
Kramarenko Viktor, dr. chem., asst. prof., NTU"KhPI", Ukraine;
Krasnopolsky Yuriy, dr. Pharm. sc., prof, NTU"KhPI", Ukraine;
Lisachuk Georgiy, dr. tech. sc., prof., NTU"KhPI", Ukraine;
Miroshnichenko Denis, dr. tech. sc., NTU"KhPI", Ukraine;
Nekrasov Pavlo, dr. tech. sc., prof., NTU"KhPI", Ukraine;
Posokhov Yevgen, dr. chem. sc., asst prof., NTU"KhPI", Ukraine;
Rossikhin Vasil, dr. med. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;
Sakhnenko Mykola, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;
Tovazhnyanskyy Leonid, dr. tech. sc., member-cor. of National Academy of Science of Ukraine, NTU "KhPI", Ukraine ;
Tulskiy Hennadii, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;
Tsygankov Alexander, dr. chem. sc, prof., NTU"KhPI", Ukraine
Shabanova Galina, dr. tech. sc., prof., NTU"KhPI", Ukraine;
Shaporev Valeriy, dr. tech. sc., prof., NTU"KhPI", Ukraine;
Levitskii Ivan, Doctor of Science, Professor, Belarusian State Technological University, Republic of Belarus;
Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Univesität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bundesrepublik Deutschland;
Ciak Marek J., Dr. hab. Inż., Prof. UWM, Zakład Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, UWM w Olsztynie, Polska;
Rusu Ion Vladimir, Doctor habilitat în Ştiinţe tehnice, Profesor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;
Denafas Gintaras, Dr., Professor, Associate Prof., Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Lithuania;
Volker Hesse, Dr., Geschäftsführer bei Saint-Gobain Ceramic Materials, Germany.

Протокол № 10 від 29 жовтня 2021 р.
Рекомендовано до друку Вченою Радою НТУ «ХПІ»

© Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут, 2021

Edited with the demo version of Infix Pro PDF Editor
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

УДК 661.185 doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.01

О.М. ДЗЕВОЧКО, М.О. ПОДУСТОВ, І.Г. ЛИСАЧЕНКО, А.І. ДЗЕВОЧКО, Р.М. ВОРОЖБІЯН

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ПРОДУКТІВ СУЛЬФАТУВАННЯ У ВИРОБНИЦТВІ ПАР

Процес нейтралізації продуктів сульфатування у виробництві поверхнево-активних речовин не є основним, проте на цій стадії закріплюються позитивні ефекти отримані на стадії сульфатування органічної речовини газоподібним триоксидом сірки. Для збереження отриманого ступеня сульфатування необхідно проводити процес нейтралізації в умовах, які виключають протікання гідролізу в кислому середовищі. Реакція нейтралізації проходить з великим виділенням тепла близько 40 кДж/моль. Аналіз літературних даних показав, що процес нейтралізації недостатньо висвітлений. Мало даних і по апаратурно-технологічному оформленню даного процесу. Процес нейтралізації в промислових умовах проводиться в апаратах з механічними турбінними мішалками, для зняття тепла екзотермічної реакції паста з нейтралізатора подається в водяний виносний теплообмінник і знову повертається в нейтралізатор. Метою даного дослідження є визначення оптимальних технологічних параметрів процесу нейтралізації продуктів сульфатування та розробка математичної моделі даного процесу. Наведено результати експериментальних досліджень процесу нейтралізації продуктів сульфатування водним розчином гідрооксиду натрію. При проведенні досліджень визначався вплив технологічних параметрів на якісні показники продуктів нейтралізації, основним з яких є ступінь сульфатування. Знайдено оптимальні технологічні параметри для проведення даного процесу в реакторі з мішалкою у лабораторних умовах. На основі отриманих даних в основі даного процесу є використання реактора неперервної дії з турбінною мішалкою і з комбінованим теплообмінником. Для переходу до промислового реактора-нейтралізатора розроблена математична модель, що дає можливість методом математичного моделювання скорегувати технологічні параметри у промислових умовах.

Ключові слова: поверхнево-активна речовина, процес нейтралізації, реактор з мішалкою, математична модель, оптимальні технологічні параметри.

А.М. ДЗЕВОЧКО, М.А. ПОДУСТОВ, І.Г. ЛЫСАЧЕНКО, А.И. ДЗЕВОЧКО, Р.М. ВОРОЖБИЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПАВ

Процесс нейтрализации продуктов сульфатирования в производстве поверхностно-активных веществ не является основным, однако на этой стадии закрепляются положительные эффекты полученные на стадии сульфатирования органического вещества газообразным триоксидом серы. Для сохранения полученной степени сульфатирования необходимо проводить процесс нейтрализации в условиях, исключающих протекания гидролиза в кислой среде. Реакция нейтрализации проходит с большим выделением тепла около 40 кДж / моль.

Анализ литературных данных показал, что процесс нейтрализации недостаточно освещен. Мало данных и по аппаратурно-технологическому оформлению данного процесса. Процесс нейтрализации в промышленных условиях проводится в аппаратах с механическими турбинными мешалками, для снятия тепла экзотермической реакции паста с нейтрализатора подается в водяной выносной теплообменник и снова возвращается в нейтрализатор. Целью данного исследования является определение оптимальных технологических параметров процесса нейтрализации продуктов сульфатирования и разработка математической модели данного процесса. Приведены результаты экспериментальных исследований процесса нейтрализации продуктов сульфатирования водным раствором гидрооксида натрия. При проведении исследований определялось влияние технологических параметров на качественные показатели продуктов нейтрализации, основным из которых является степень сульфатирования. Найдены оптимальные технологические параметры для проведения данного процесса в реакторе с мешалкой в лабораторных условиях. На основе полученных данных в основе данного процесса использование реактора непрерывного действия с турбинной мешалкой и с комбинированным теплообменником. Для перехода к промышленному реактору-нейтрализатору разработана математическая модель, дающая возможность методом математического моделирования скорректировать технологические параметры в промышленных условиях.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, процесс нейтрализации, реактор с мешалкой, математическая модель, оптимальные технологические параметры.

O.M. DZEVOCHKO, M.O. PODUSTOV, I. H. LYSACHENKO, A. I. DZEVOCHKO, R. VOROZHBIIAN

INVESTIGATION OF THE NEUTRALIZATION PROCESS OF SULFATION PRODUCTS IN THE SURFACTANTS PRODUCTION

The process of sulfation products neutralization in the production of surfactants is not basic, but at this stage the positive effects obtained at the stage of sulfation of organic matter with sulfur trioxide gas are fixed. To preserve the degree of sulfation obtained, it is necessary to carry out the neutralization process under conditions precluding the occurrence of hydrolysis in an acidic medium. The neutralization reaction takes place with a high heat release of about 40 kJ / mol. Analysis of the literature data showed that the neutralization process is not well covered. Little data and hardware and technological design of the process. The process of neutralization in industrial conditions is carried out in apparatus with mechanical

© О.М. Дзевочко, М.О. Подустов, І.Г. Лисаченко, А.І. Дзевочко, Р.М. Ворожбіян, 2021

turbine mixers, to remove the heat of the exothermic reaction, the paste from the neutralizer is fed into a water-borne heat exchanger and returns to the neutralizer again. The purpose of this study is to determine the optimal technological parameters of the process of neutralization of sulfate products and the development of a mathematical model of this process. The results of experimental studies of the process of sulfation products neutralization with an aqueous solution of sodium hydroxide are presented. During the research, the influence of technological parameters on the quality indicators of neutralization products was determined, the main of which is the degree of sulfation. The optimal technological parameters for carrying out this process in a reactor with a stirrer under laboratory conditions were found. Based on the data obtained in the basis of this process, the use of a continuous-action reactor with a turbine mixer and with a combined heat exchanger. For the transition to an industrial reactor-neutralizer, a mathematical model has been developed, which makes it possible, by means of mathematical modeling, to correct technological parameters in industrial conditions.

Keywords: surfactant, neutralization process, stirred reactor, mathematical model, optimal technological parameters.

Вступ. Виробництво поверхнево-активних речовин складається з наступних основних стадій: отримання сульфатуючого агенту, сульфатування органічної сировини, нейтралізація продуктів сульфатування, очистка газових викидів [1].

На стадії отримання сульфатуючого агенту проводять каталітичне окислення двооксиду сірки до триоксиду сірки, на стадії сульфатування відбувається взаємодія триоксиду сірки з органічними продуктами, на стадії нейтралізації кислі продукти сульфатування нейтралізують водними розчинами лугів з отриманням готового продукту, на стадії очистки газових викидів нейтралізуються залишки двооксиду і триоксиду сірки водними розчинами лугів. Слід зазначити, що процес нейтралізації продуктів сульфатування у виробництві ПАР не є основним, проте на цій стадії закріплюються позитивні ефекти отримані на стадії сульфатування.

Одним з основних органічних продуктів для виробництва ПАР є вищі спирти. Основна реакція процесу нейтралізації продуктів сульфатування вищих спиртів наступна

$$ROSO_3H + NaOH \rightarrow ROSO_3Na + H_2O.$$

Нейтралізовані продукти сульфатування характеризуються високою в’язкістю і піноутворенням. Для збереження отриманого ступеня сульфатування необхідно проводити процес нейтралізації в умовах, які виключають протікання гідролізу в кислому середовищі. Реакція проходить з великим виділенням тепла близько 40 кДж/моль. Аналіз літературних даних [2, 3] показав, що процес нейтралізації недостатньо висвітлений. Мало даних і по апаратурно-технологічному оформленню даного процесу.

Тому є необхідність у проведенні лабораторних досліджень. Хотілося б відзначити, що результати лабораторних досліджень переносити на дослідну або промислову установку потрібно з урахуванням показників масштабного переходу [4]. Одним з варіантів перенесення лабораторних досліджень є метод математичного моделювання [5]. Для розробки математичної моделі необхідно провести аналіз апаратурного оформлення процесу нейтралізації, який застосовується в промислових умовах.

Процес нейтралізації в промислових умовах проводиться в апаратах з мішалками. Перемішування є одним з найбільш поширеним процесом в хімічній технології. Основне поширення набуло механічне перемішування. Найчастіше використовуються пропелерні і турбінні мішалки [6, 7]. Робочим органом пропелерної мішалки є втулка із закріпленим на ній лопатками зі змінним кутом нахилу. Турбінні мішалки мають прямі або похилі лопатки, які закріплені на ступиці або горизонтальному диску. У літературі [8] є опис процесу нейтралізації з турбінною мішалкою. У нейтралізатор безперервно подають продукти сульфатування і водний розчин гідроксиду натрію. Для зняття тепла екзотермічної реакції паста з нейтралізатора подається в водяний теплообмінник і знову повертається в нейтралізатор.

Структура потоків в нейтралізаторі залежить не тільки від конструкції мішалки, але і від способу установки її в апараті. Рідина, яка відкидається мішалкою в радіальному напрямку поблизу стінок апарату змінює напрямок руху на аксіальний, рухається вгору, на рівні рідини повертається вниз по центральній частині апарату. Щоб зменшити подачу рідини до стінки апарату встановлюють перегородки. Вони забезпечують додаткову турбулізацію рідини. Пропелерні і турбінні мішалки використовуються для рідких середовищ з відносно невисокою в’язкістю. Для більш в’язких середовищ використовуються пропелерні мішалки з внутрішнім дифузором. Певний інтерес представляють шнекові мішалки [9]. В цьому випадку апарат має внутрішній теплообмінник, по осі якого встановлено шнек. Однак в виробництвах поверхнево-активних речовин найбільшого поширення набули нейтралізатори з турбінною мішалкою та виносним теплообмінником.

Мета роботи. Метою даного дослідження є визначення оптимальних технологічних параметрів процесу нейтралізації продуктів сульфатування та розробка математичної моделі даного процесу.

Методика досліджень. Дослідження процесу нейтралізації проводилося на лабораторній установці що наведена на рисунку 1.

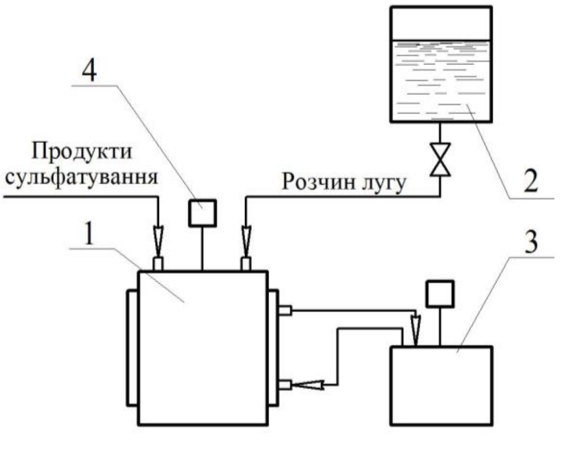


Рис 1. Схема лабораторної установки процесу нейтралізації: 1 – реактор-нейтралізатор; 2 – ємність розчину лугу; 3 – термостат; 4 – електродвигун мішалки

Робота на установці проводилася в наступному порядку. У реактор-нейтралізатор 1 завантажувалися продукти сульфатування в необхідній кількості. Після чого вмикали електродвигун мішалки 4. Одночасно вмикався термостат для підтримки розрахункової температури. З ємності 2 у відповідній кількості подавався водний розчин гідрооксиду натрію з концентрацією 12% мас. Процес нейтралізації закінчувався при pH готового продукту на рівні 7,5-8,0. Вимірювання pH проводилось автоматично.

Раніше [10] нами проводилися дослідження процесу сульфатування вищих спиртів (ВС) фракцій C_{12} – C_{14} і суміші вищих спиртів фракцій C_{12} – C_{14} і моноетаноламідів жирних кислот (МЕА) кокосового масла. Було показано, що поверхнево-активні речовини отримані на основі такої вихідної сировини можуть знайти широке використання в різних галузях народного господарства. У зв’язку з цим для досліджень процесу нейтралізації були взяті продукти сульфатування саме такої сировини.

Результати досліджень. При проведенні досліджень визначався вплив технологічних параметрів на якісні показники продуктів нейтралізації, основним з яких є ступінь сульфатування. В першу чергу визначали залежність ступеню сульфатування від швидкості подачі водного розчину гідрооксиду натрію (табл. 1). При цьому підтримувалась температура 313 К та число обертів мішалки 120 об/хв.

З табл. 1 видно, що при швидкій подачі розчину гідрооксиду натрію (більше $3{,}0\times10^{-3}$ кг/(кг×с)) відбувається зниження ступеня сульфатування за рахунок місцевих перегрівів продуктів сульфатування. При тривалій подачі (менше $3{,}0\times10^{-3}$ кг/(кг×с)) також відбувається зниження ступеня сульфатування за рахунок гідролізу реакційної маси. Для подальших досліджень було обрано швидкість подачі водного розчину гідрооксиду натрію $3{,}0\times10^{-3}$ кг/(кг×с).

У табл. 2 наведено дані залежності ступеня сульфатування органічного сировини від кількості обертів мішалки при температурі рівній 313 К.

Дані табл. 2 показують екстремальний характер такої залежності. При невеликій кількості обертів мішалки тепловідвід погіршується, виникають місцеві перегріви і ступінь сульфатування знижується. При великій кількості обертів реакційна маса піниться, що також призводить до погіршення тепловідводу, а значить до зниження ступеня сульфатування. Необхідно відзначити, що кращі показники якості реакційної маси були при різній кількості числах обертів мішалки: для вищих спиртів – 210 об/хв., для суміші вищого спирту і МЕА – 240 об/хв, що на нашу думку пов’язано з різною величиною в’язкості реакційних мас. Ці показники були взяті за основу для подальших досліджень.

У табл. 3 наведені дані залежності ступеня сульфатування органічної сировини від температури в реакторі-нейтралізаторі.

З наведених експериментальних даних видно, що характер залежності також екстремальний: оптимальною температурою реакційної маси на основі вищих спиртів є 313К, а для суміші вищого спирту і моноетаноламіда жирних кислот – 318К. Такі величини температур також пов’язані з величиною в’язкості реакційних мас.

Була перевірена можливість використання водного розчину гідрооксиду натрію з вмістом в ньому 0,1-0,3% мас. сульфіту натрію. Такі продукти можуть утворитися як рідкі відходи на стадії очищення газоповітряного потоку від газоподібного двооксиду сірки (табл. 4).

Як видно з табл. 4 присутність 0,1-0,3 % мас. сульфіту натрію у водному розчині гідрооксиду натрію практично не впливає на процес нейтралізації.

Другою частиною даної роботи є розробка математичної моделі процесу нейтралізації продуктів сульфатування в реакторі-нейтралізаторі. На основі отриманих літературних даних можна стверджувати що основною схемою даного процесу є використання апарату з турбінною мішалкою з зовнішнім охолодженням: зовнішня рубашка та виносний теплообмінник. Як видно це реактор неперервної дії з

комбінованим теплообмінником. Основою математичних моделей таких реакторів є рівняння, які відбивають закон збереження маси і енергії [11, 12]. Закон збереження маси відображають рівняння загального та покомпонентного матеріальних балансів. Закон збереження енергії записують у вигляді порівнянь балансів основних форм енергій теплової та кінетичної. Структура балансових рівнянь визначається структурою потоку в апараті. В даному випадку структуру потоку можна представити у вигляді моделі ідеального змішення. Прийняття такого допущення справедливо в умовах інтенсивності перемішування реакційної маси в ємнісних апаратах з співвідношенням висоти до діаметру менше 1.

Схема матеріальних потоків процесу нейтралізації продуктів сульфатування може бути представлена наступним чином (див. рис. 2).

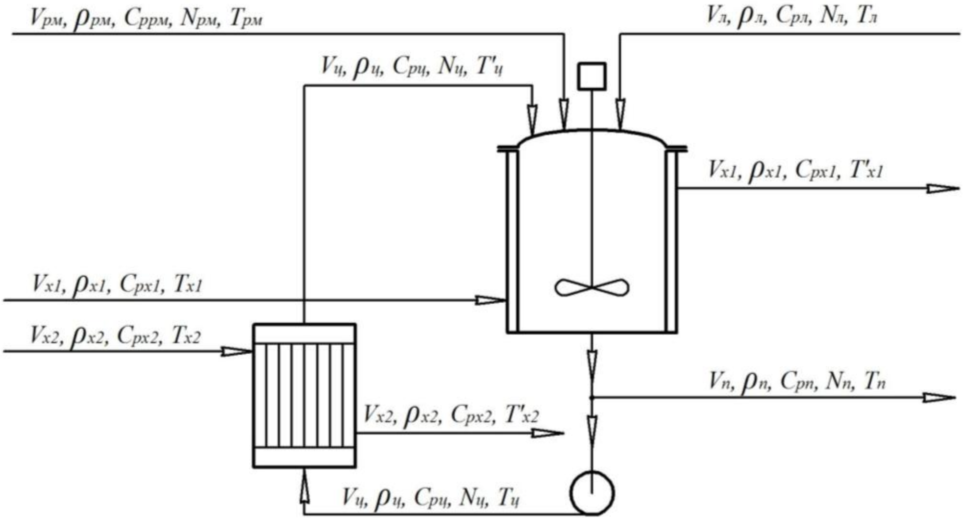


Рис. 2. Схема матеріальних і теплових потоків процесу нейтралізації продуктів сульфатування

При складанні системи рівнянь покомпонентних матеріальних балансів для кожного з компонентів маємо

$$\frac{dm_j}{dt} = \sum_{i=1}^{p} v_i \cdot \rho_i \cdot N_{ji} - v \cdot \rho \cdot N_j + \sum F_{j,см} \tag{1}$$

де m_j – кількість j-го компонента в потоці, кмоль;

v_i, v – об'ємна витрата i-го вхідного потоку і вихідного потоку, м^3/с;

ρ_i, ρ – молярна щільність i-го вхідного потоку і вихідного потоку, кмоль/м^3;

N_{ji}, N_j – молярна частка j-го компонента i-го вхідного потоку і вихідного потоку;

$\sum F_{j,см}$ – сумарний результуючий молярний потік i-го компонента, кмоль/с;

$$i = 1 - k$$
$$y = 1 - p$$

$\sum F_{j,см}$ можна в загальному випадку представити у вигляді

$$\sum F_{j,см} = \sum V \cdot f_{v,j} + \sum F \cdot f_{F,j} \tag{2}$$

де V – об'єм реактора, м^3;

$f_{v,j}$ – інтенсивність об'ємних джерел i-го компонента, кмоль/(м^3·с) ;

F – поверхня контакта фаз, м^2;

$f_{F,j}$ – інтенсивність поверхневих джерел i-го компонента, кмоль/(м^2·с).

В нашому випадку в об'ємі реактора протікає гомогенна реакція і тому можна записати

$$\sum F_{j,см} = \sum V \cdot f_{v,j}\,. \tag{3}$$

Рівняння загального матеріального балансу являє собою

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^{p} v_i \cdot \rho_i - v \cdot \rho + \sum F_{j,см} \tag{4}$$

Для даної схеми можна записати

$$\frac{dm}{dt} = v_{рм} \cdot \rho_{рм} + v_1 \cdot \rho_1 - v_n \cdot \rho_n + \sum V \cdot f_{v,j} \tag{5}$$

Рівняння теплового балансу

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_{i=1}^{p} \nu_i \cdot \rho_i \cdot C_{pi} \cdot T_i - \nu_n \cdot \rho_n \cdot C_{pn} \cdot T_n - - \nu_ц \cdot \rho_ц \cdot C_{pц} \cdot T_ц + \sum Q_{т'см} \quad (6)$$

де Q – кількість тепла, кДж;

$C_{pi}, C_{pц}, C_{pn}$ – молярна теплоємність i-го вхідного потоку, потоку рециркуляції і вихідного потоку, Дж/(моль·К);

T_i, $T_ц$,·T_n – температура i-го вхідного потоку, потоку рециркуляції і вихідного потоку, К;

$\sum Q_{т'см}$ - сумарний результуючий тепловий потік, кДж/с;

$i = 1 - p$

Розглянемо доданок $\sum Q_{т'см}$, який характеризує сумарний тепловий потік, який утворений джерелами та стоками речовини всередині реактора і теплообмінника

$$\sum Q_{т'см} = \sum Q_V + \sum Q_F \quad (7)$$

де $\sum Q_V$ – сума об'ємних джерел і стоків теплоти, кДж;

$\sum Q_F$ – сума поверхневих джерел і стоків теплоти, кДж.

Для $\sum Q_V$ можна записати

$$\sum Q_V = V_{рм} \cdot \rho_{рм} \cdot q, \quad (8)$$

де q – тепловий ефект реакції, Дж/моль.

Для $\sum Q_F$ можна записати

$$\sum Q_F = - K_1 \cdot F_1 \cdot \Delta T_{x1} - K_2 \cdot F_2 \cdot \Delta T_{x2}, \quad (9)$$

де K_1, K_2 – коефіцієнти теплопередачі від потоку до охолоджуючої води в реакторі і теплообміннику, Вт/(м^2·К);

F_1, F_2 – поверхня теплообмінника в реакторі і теплообміннику, відповідно, м^2;

$\Delta T_{x1}, \Delta T_{x2}$ – різниця температур між потоком і охолодженою водою в реакторі і теплообміннику, К.

Враховуючи, що вхідних потоків 3, а вихідних 2 можна записати

$$\frac{dQ}{dt} = \nu_{рм} \cdot \rho_{рм} \cdot C_{ррм} \cdot T_{рм} + \nu_л \cdot \rho_л \cdot C_{рл} \cdot T_л + + \nu_ц \cdot \rho_ц \cdot C_{рц} \cdot T_ц - \nu_п \cdot \rho_п \cdot C_{рп} \cdot T_п - \nu_ц \cdot \rho_ц \cdot C_{рц} \cdot T_ц, \quad (10)$$

де $\nu_{рм}, \nu_л, \nu_ц, \nu_п, \nu_{x1}, \nu_{x2}$ – об'ємна витрата відповідно: реакційної маси, лугу, потоку рециркуляції, готового продукту, охолоджуючої води в реактор, охолоджуючої води в теплообмінник, м^3/с;

$\rho_{рм}, \rho_л, \rho_ц, \rho_п, \rho_{x1}, \rho_{x2}$ – молярна щільність відповідно: реакційній масі, лугу, потоку рециркуляції, готового продукту, охолодженої води, кмоль/м^3;

$C_{ррм}, C_{рл}, C_{рц}, C_{рп}, C_{рx1}, C_{рx2}$ – питома молярна теплоємність відповідно: реакційній масі, лугу, потоку рециркуляції, готового продукту, охолодженої води, Дж/(кмоль·К);

$T_{рм}, T_л, T_ц, T'_ц, T_п, T_{x1}, T'_{x1}, T_{x2}, T'_{x2}$ – температура відповідно: реакційної маси, лугу, потоку рециркуляції на вході в теплообмінник, потоку циркуляції на виході з теплообмінника, температура готового продукту, температура охолоджуючої води на вході в реактор і на виході з реактора, температура охолоджуючої води на вході в теплообмінник і на виході із теплообмінника, К.

Рівняння 5 і 10 утворюють математичну модель процесу нейтралізації продуктів сульфатування при нестаціонарних умовах функціонування.

В стаціонарних умовах функціонування математична модель має вид

$$V_{рм} \cdot \rho_{рм} + V_{щ} \cdot \rho_{щ} - V_п \cdot \rho_п + \Sigma V \cdot f_{v,y} = 0 \quad (11)$$

$$V_{рм} \cdot \rho_{рм} \cdot C_{ррм} \cdot T_{рм} + V_л \cdot \rho_л \cdot C_{рл} \cdot T_л + +V_ц \cdot \rho_ц \cdot C_{рц} T_ц - V_п \cdot \rho_п \cdot C_{рп} \cdot T_п - -V_ц \cdot \rho_ц \cdot C_{рц} \cdot T_ц + V_{рм} \cdot \rho_{рм} \cdot q - -K_1 \cdot F_1 \cdot \Delta T_{x1} - K_2 \cdot F_2 \cdot \Delta T_{x2} = 0 \quad (12)$$

Висновки. Знайдено оптимальні технологічні параметри процесу нейтралізації продуктів сульфатування у лабораторних умовах. Для переходу до промислового реактора-нейтралізатора розроблена математична модель, що дає можливість методом математичного моделювання скорегувати технологічні параметри для проведення даного процесу у промислових умовах.

Список літератури

1. Абрамсон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойства, применение. Ленинград: Химия, 1988. 200 с.
2. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. Москва: Химия, 2004. 252 с.
3. Шевердяев О.Н., Белов П.С., Шкитов А.М. Основы технологии поверхностно-активных веществ и синтетических моющих средств. Москва: МГОУ, 2001. 201 с.
4. Leng Douglas E. Mixing reactor scaling. Chem. Eng. Prog. 1991, vol. 87, no. 6. pp. 23–31.
5. Тябин Н.В., Голованчиков А.Б. Оценка масштабного эффекта при математическом моделировании структуры потока в аппаратах с мешалкой. Известия Вузов: Химия и химическая технология. 1981. Т. 24, вып. 31. С. 361 – 365.
6. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Часть 1. Москва: Химия, 1995. 425 с.
7. Процессы и аппараты химической технологии. Общий курс. В двух книгах. Книга 1 / ред. В.Г. Айнштейн. Санкт-Петербург: Издательство «Лань», 2019. 916 с.
8. Николаев П.В., Козлов Н.А, Петрова С.Н. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств. Иваново: ИГХТУ, 2007. 116 с.
9. Игнатович Э. Химическая техника. Процессы и аппараты. Часть 2. Москва: Техносфера, 2007. 286 с.
10. Дзевочко О.М., Подустов М.О. Дослідження процесу сульфатування органічних речовин газоподібним триоксидом сірки // Інтегровані технології та енергозбереження. 2018. № 2. С. 50 – 56.
11. Голованчиков А.Б., Тябин Н.В. Математические модели аппаратов при перемешивании // Теоретические основы химической технологии. 1983. Т. 17, № 4. С. 502 – 509.
12. Царева З.М., Товажнянский Л.Л., Орлова Е.И. Основы теории химических реакторов. Компьютерный курс. Москва: Высшая школа, 1997. 624 с.

References (transliterated)

1. Abramson A.A., Zaychenko L.P., Fayngold S.I. Poverhnostno-aktivnyie veschestva: sintez, analiz, svoystva, primenenie [Surfactants: synthesis, analysis, properties, application]. Leningrad, Himiya Publ., 1988. 200 p.
2. Lange K.R. Poverhnostno-aktivnyie veschestva [Surfactants]. Moskva, Himiya Publ., 2004. 252 p.
3. Sheverdyaev O.N., Belov P.S., Shkitov A.M. Osnovyi tehnologii poverhnostno-aktivnyih veschestv i sinteticheskih moyuschih sredstv [Fundamentals of surfactants and synthetic detergents technology]. Moscow MGOU Publ., 2001. 201 s.
4. Leng Douglas E. Mixing reactor scaling. Chem. Eng. Prog. 1991, vol. 87, no. 6. pp. 23–31.
5. Tyabin N.V., Golovanchikov A.B. Otsenka masshtabnogo effekta pri matematicheskom modelirovanii strukturyi potoka v apparatah s meshalkoy [Estimation of the scale effect in the mathematical modeling of the flow structure in the apparatus with a mixer]. Izvestiya Vuzov: Himiya i himicheskaya tehnologiya. 1981, vol. 24, no. 31, pp. 361–365.
6. Dyitnerskiy Yu.I. Protsessyi i apparatyi himicheskoy tehnologii. Chast 1 [Processes and devices of chemical technology. Part 1]. Moskva, Himiya Publ., 1995. 425 p.
7. Protsessyi i apparatyi himicheskoy tehnologii. Obschiy kurs. V dvuh knigah. Kniga 1 [Processes and devices of chemical technology. General course. In two books. Book 1]. Sankt-Piterburg, «Lan» Publ., 2019. 916 p.
8. Nikolaev P.V., Kozlov N.A, Petrova S.N. Osnovyi himii i tehnologii proizvodstva sinteticheskih moyuschih sredstv [Fundamentals of chemistry and production technology of synthetic detergents]. Ivanovo, IGHTU Publ., 2007. 116 p.
9. Ignatovich E. Himicheskaya tehnika. Protsessyi i apparatyi. Chast 2 [Chemical technology. Processes and devices. Part 2.]. Moscow, Tehnosfera Publ., 2007. 286 p.
10. Dzevochko O.M., Podustov M.O. Doslidzhennia protsesu sulfatuvannia orhanichnykh rechovyn hazopodibnym tryoksydom sirky [Investigation of sulfation process of organic substances with gaseous sulfur trioxide]. Intehrovani tekhnolohii ta enerhozberezhennia. 2018, no 2, pp. 50–56.
11. Golovanchikov A.B., Tyabin N.V. Matematicheskie modeli apparatov pri peremeshivanii [Mathematical models of devices with mixing]. Teoreticheskie osnovyi himicheskoy tehnologii. 1983. vol. 17, no. 4, pp. 502–509.
12. Tsareva Z.M., Tovazhnyanskiy L.L., Orlova E.I. Osnovyi teorii himicheskih reaktorov. Kompyuternyiy kurs [Fundamentals of the theory of chemical reactors. Computer course]. Moskva, Vyisshaya shkola Publ., 1997. 624 p.

Надійшла (recrived) 09.10.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Дзевочко Олександр Михайлович (Дзевочко Александр Михайлович, Dzevochko Oleksandr Mykhailovych) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри автоматизації технологічних систем та екологічного моніторингу; м.Харків, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1297-1045; e-mail: sashadzevochko@ukr.net

Подустов Михайло Олексійович (Подустов Михаил Алексеевич, Podustov Mykhaylo Oleksiiovych) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри автоматизації технологічних систем та екологічного моніторингу; м.Харків, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2119-1961; e-mail: podustov@kpi.kharkov.ua

Лисаченко Ігор Григорович (Лысаченко Игорь Григорьевич, Lysachenko Ihor Hryhorovych) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри автоматизації технологічних систем та екологічного моніторингу; м.Харків, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3723-8587; e-mail: ihor.gr.lis@gmail.com

Дзевочко Альона Ігорівна (Дзевочко Алёна Игоревна, Dzevochko Alona Ihorivna) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент кафедри автоматизації технологічних систем та екологічного моніторингу; м.Харків, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5988-5577; e-mail: adzevochko@ukr.net.

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

УДК 666.762.3 doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.02

О. М. БОРИСЕНКО, С. М. ЛОГВІНКОВ, Г. М. ШАБАНОВА, І. А. ОСТАПЕНКО, О.О. ГАПОНОВА

ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНІ ВОГНЕТРИВИ МОДИФІКОВАНІ TIO_2

На протязі останніх десятиліть продовжується розвиток та удосконалення вогнетривких матеріалів для футерування високотемпературних зон обертових печей. Основні вимоги, які пред'являють до вогнетривких виробів для футерівки обертових печей для випалу цементного клінкеру: висока щільність та міцність на стик, низька пористість і газопроникненість, підвищена стійкість до стирання, низька теплопровідність, висока корозійна стійкість та здатність до утворення захисного шару. Сьогодні основною метою сучасних дослідників є створення термостійкого вогнетриву з гнучкою структурою, що забезпечує його цілісність за високих температур й механічних навантаженнях, які мають здатність до утворення захисного шару обмазки. У роботі апробовано технологічний підхід введення до складу сировинної шихти для периклазошпінельних вогнетривів вібромолотого модифікатора (брикет на основі високоглиноземистого компоненту та титанвміщуюча добавка) у вигляді заздалегідь синтезованого продукту, що містить кристалічні фази системи $Al_2O_3 – TiO_2 – FeO$. Основою для виробництва периклазошпінельних вогнетривів модифікованих TiO_2 є чотирикомпонентна систему $MgO – Al_2O_3 – FeO – TiO_2$, на основі термодинамічних розрахунків якої, підібрано вміст окремих компонентів шихти та прогнозовано експлуатаційні характеристики. Показано взаємозв'язок фізико-механічних властивостей з вмістом окремих компонентів у вихідних складах шихт і відзначені напрямки протікання твердофазних процесів з їх участю. Відмічено особливості мікроструктури матеріалу зразка у взаємозв'язку з формуванням оптимального комплексу властивостей. Показано сприятливий для підвищення термостійкості матеріалу характер організації мікропор, що доповнює фазовий механізм адаптації ще і структурним ефектом демпфірування механічних напружень під час термоциклювання.

Ключові слова: обертова піч; периклазошпінельні вогнетриви; модифікатор; фізико-механічні властивості; мікроструктура; алюмомагнезіальна шпінель; герциніт.

О. Н. БОРИСЕНКО, С. М. ЛОГВИНКОВ, Г. Н. ШАБАНОВА, И. А. ОСТАПЕНКО, Е.А. ГАПОНОВА

ПЕРИКЛАЗОШПИНЕЛЬНЫЕ ОГНЕУПОРЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ TIO_2

На протяжении последних десятилетий продолжается развитие и совершенствование огнеупорных материалов для футеровки высокотемпературных зон вращающихся печей. Основные требования, которые предъявляют к огнеупорным изделиям для футеровки вращающихся печей обжига цементного клинкера: высокая плотность и предел прочности на сжатие, низкая пористость и газопроницаемость, повышенная устойчивость к истиранию, низкая теплопроводность, высокая коррозионная стойкость и способность к образованию защитного слоя. Сегодня основной целью современных исследователей является создание термостойкого огнеупора с гибкой структурой, обеспечивающей его целостность при высоких температурах и механических нагрузках, которые обладают способностью к образованию защитного слоя обмазки. В работе апробирован технологический подход введения в состав сырьевой шихты для периклазошпинельных огнеупоров вибромолотого модификатора (брикет на основе высокоглиноземистого компонента и титансодержащей добавки) в виде заранее синтезированного продукта, содержащего кристаллические фазы системы $Al_2O_3 – TiO_2 – FeO$. Основой для производства периклазошпинельных огнеупоров модифицированных TiO_2 является четырехкомпонентная система $MgO – Al_2O_3 – FeO – TiO_2$, на основе термодинамических расчетов которой, подобрано содержание отдельных компонентов шихты и спрогнозировано эксплуатационные характеристики.Показана взаимосвязь физико-механических свойств с содержанием отдельных компонентов в исходных складах шихты и отмечены направления протекания твердофазных процессов с их участием. Отмечены особенности микроструктуры материала образца во взаимосвязи с формированием оптимального комплекса свойств. Показано благоприятный для повышения термостойкости материала характер организации микропор, дополняющий фазовый механизм адаптации еще и структурным эффектом демпфирования механических напряжений при термоциклировании.

Ключевые слова: вращающаяся печь; периклазошпинельные огнеупоры; модификатор; физико-механические свойства; микроструктура; алюмомагнезиальна шпинель; герцинит

O. BORYSENKO, S. LOGVINKOV, G. SHABANOVA, I. OSTAPENKO, O. GAPONOVA

PERICLASE-SPINEL REFRACTORY MODIFIED TIO_2

Over the past decades, the development and improvement of refractory materials for lining high-temperature zones of rotary kilns continues. The main requirements for refractory products for lining rotary kilns for cement clinker roasting are: high density and ultimate compressive strength, low porosity and gas permeability, increased abrasion resistance, low thermal conductivity, high corrosion resistance and the ability to form a protective layer.Today, the main goal of modern researchers is to create a heat-resistant refractory with a flexible structure that ensures its integrity at high temperatures and mechanical loads, which have the ability to form a protective coating layer. In this work, a technological approach has been tested for introducing a vibro-milled modifier (briquette based on a high-alumina component and a titanium-containing additive) into the composition of the raw charge for periclase-spinel refractory in the form of a pre-synthesized product containing crystalline phases of the $Al_2O_3 – TiO_2 – FeO$ system.

© О. М. Борисенко, С. М. Логвінков, Г. М. Шабанова, І. А. Остапенко, О.О. Гапонова, 2021

The basis for the production of periclase-spinel refractories modified with TiO_2 is the four-component system $MgO – Al_2O_3 – FeO – TiO_2$, on the basis of thermodynamic calculations of which the content of individual components of the charge was selected and the operational characteristics were predicted. The interrelation of physical and mechanical properties with the content of individual components in the initial charge warehouses is shown, and the directions of solid-phase processes with their participation are noted. The features of the microstructure of the sample material are noted in relation to the formation of an optimal set of properties. It is shown that the nature of the organization of micropores is favorable for increasing the thermal stability of the material, which complements the phase adaptation mechanism also with the structural effect of damping mechanical stresses during thermal cycling.

Keywords: rotary kiln; periclase-spinel refractory; modifier; physical and mechanical properties; microstructure; magnesium-alumina spinel; hercynite.

Вступ. Випал цементного клінкеру в обертових печах є однією з основних технологічних операцій під час виробництва портландцементу. Обертова піч включає наступні зони: вхідна (підігріву), декарбонізації, верхню перехідну, випалу, нижню перехідну (охолодження) [1-3]. В зоні випалу спостерігається найвища температура й найжорстокіші умови експлуатації вогнетривів, які зазнають впливу не тільки високих температур але й хімічній корозії з боку цементного клінкеру, структурним навантаженням, ушкодженням у результаті розтріскування і відшарування та інше [4, 5].

На протязі останніх десятиліть продовжується розвиток та удосконалення вогнетривких матеріалів для футерування високотемпературних зон обертових печей, що пов'язано зі змінами в технології виробництва цементу, введенням нових технічних рішень, заміна традиційного палива на альтернативне, а також з екологічними проблемами.

В якості основного компоненту вогнетривів для футерівки цементних печей використовують сировину на основі MgO. Оксид магнію має високу температуру плавлення, високу стійкість до лужних флюсів та шлаків. Периклаз у поєднанні зі шпінелями у складі вогнетриву має підвищені термічні та фізико-механічні властивості [6, 7].

Основні вимоги, які пред'являють до вогнетривких виробів для футерівки обертових печей для випалу цементного клінкеру: висока щільність та міцність на стик, низька пористість і газопроникненість, підвищена стійкість до стирання, низька теплопровідність, висока корозійна стійкість та здатність до утворення гарнісажу.

Сьогодні основною метою сучасних дослідників є створення термостійкого вогнетриву з гнучкою структурою, що забезпечує його цілісність за високих температур й механічних навантаженнях, які мають здатність до утворення захисного шару обмазки.

Мета роботи. Розробка складів периклазошпінельних вогнетривів модифікованих TiO_2, які мають гнучку структуру, що адаптується до температурних та механічних навантажень.

Виклад основного матеріалу.

Для проведення досліджень використовували наступні сировинні матеріали: периклаз П-92 різних фракцій, синтезовану шпінель с надлишком Al_2O_3 (вміст $Al_2O_3 \geq 74$ мас. %), високоглиноземистий компонент (вміст $Al_2O_3 \geq$ 96 мас. %), титанвміщуючу добавку (вміст $TiO_2 \geq$ 63 мас. %) та тимчасове зв'язуюче. Попередньо були виготовлені брикети на основі високоглиноземистого компоненту та титанвміщуючої добавки та випалені за температури 1540 °С. Склади шихт наведено у табл. 1. Фракційний склад периклазу однаковий у всіх варіантах шихт (мм): 3 – 1, 1 – 0 та < 0,063 (вібропомел).Основним компонентом високоглиноземистого компоненту є Al_2O_3, а титанвміщуючої добавки – TiO_2 та FeO. Тобто хімічну взаємодію між цими компонентами можна розглянути як трикомпонентну систему $Al_2O_3 – TiO_2 – FeO$. В двокомпонентній системі $Al_2O_3 – TiO_2$ стабільною сполукою вище 1537 К є тіаліт (Al_2TiO_5) [8, 9], який має негативний в широкому діапазоні температур низький температурний коефіцієнт лінійного розширення, високу температуру плавлення, високу хімічну стійкість до кислого середовища і силікатних розплавів, але його нестабільність під час тривалої експлуатації в інтервалі температур 1023 – 1473 К обмежує його застосування [10, 11]. Герциніт ($FeAl_2O_4$) єдина стабільна сполука системи $Al_2O_3 – FeO$ [12, 13], яка надає виробам структурну гнучкість, що дозволяє їм протистояти розтріскуванню і відшаровуванню робочої поверхні в результаті термічних і механічних навантажень в службі, а також хорошу здатність утворювати обмазку – гарнісаж (захисне покриття футерування) [14]. У двокомпонентній системі $FeO – TiO_2$ стабільними є три сполуки: ульвошпінель (Fe_2TiO_4), ільменіт ($FeTiO_3$) і псевдобрукіт ($FeTi_2O_5$) [15, 16]. Псевдобрукіт стабільний вище температури 1413 К. Таким чином, під час варіювання кількістю високоглиноземистого компоненту та титанвміщуючої добавки за допомогою термодинамічних розрахунків [17], можна отримати брикет певного складу. В даному дослідженні авторів цікавлять матеріали шпінельної структури.

Фізико-механічні властивості зразків визначали відповідно до стандартних методик: відкриту поруватість, уявну щільність за ДСТУ ISO 5017:2014, межу міцності на стиск за ДСТУ EN ISO 8895:2018 (EN ISO 8895:2006, IDT; ISO 8895:2004, IDT). Мікроструктуру зразків вивчали за допомогою мікроскопу Digital Microscope S10 1000x (збільшення 1000).

Фізико-механічні властивості випалених зразків наведено в табл. 2. Мікроструктура периклазошпінельних зразків представлена на рис. 1.

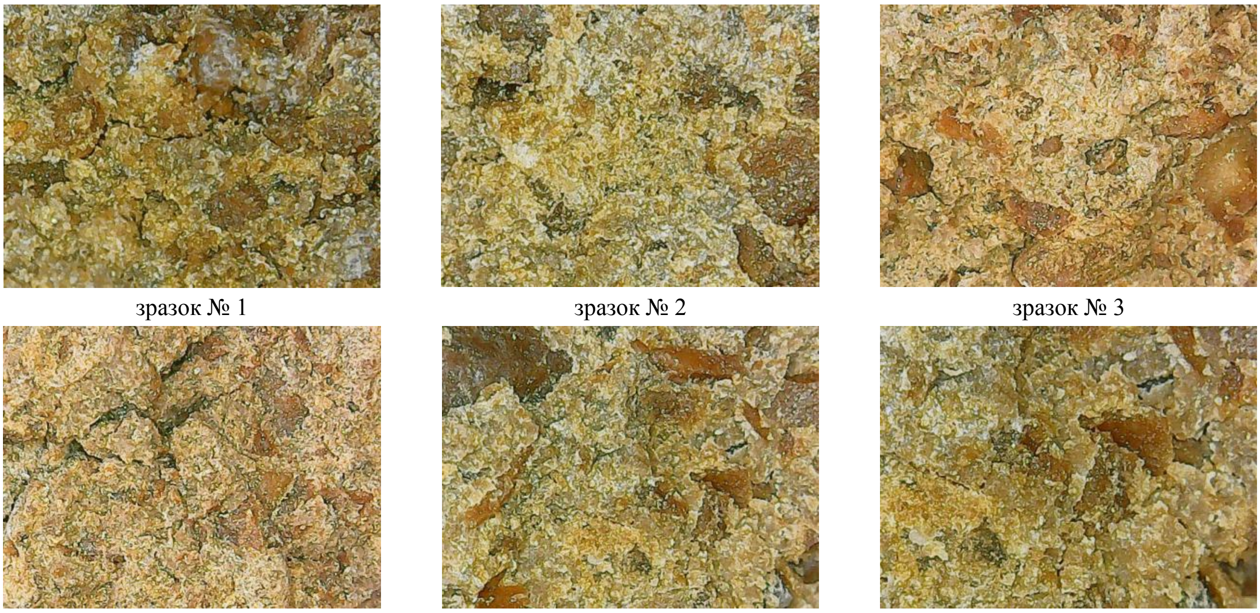
Відповідно до табл. 2 при збільшенні у брикеті високоглиноземистого компоненту уявна щільність периклазошпінельних зразків знижується, а межа міцності на стиск підвищуються. У зразках № 4 – 6, де використовували суміш різних брикетів, уявна щільність майже не змінюється, та знаходиться на рівні зразка № 3. Межа міцності на стиск збільшується зі збільшенням вмісту високоглиноземистого компоненту у брикеті, але вона нижча, ніж у зразка № 3.

Таблиця 1 – Склади шихт периклазошпінельних вогнетривів модифікованих TiO_2

Сировинні матеріали	Номер шихти					
	1	2	3	4	5	6
Периклаз	Основа	Основа	Основа	Основа	Основа	Основа
Шпінель (віброномел)	+	+	+	+	+	+
Брикет (віброномел) (співвідношення високоглиноземистого компоненту до титанвміщуючої добавки):						
3 : 1	+			+	+	+
4 : 1		+		+		+
5,6 : 1			+		+	+
Тимчасове зв'язуючи (зверх 100 %)	+	+	+	+	+	+

Таблиця 2 – Властивості периклазошпінельних вогнетривів модифікованих TiO_2

Властивості	Номер шихти					
	1	2	3	4	5	6
Уявна щільність, г/см^3	3,23	3,16	3,11	3,15	3,11	3,14
Відкрита поруватість, %	18,1	19,2	15,9	16,6	17,2	18,0
Межа міцності на стиск, Н/мм^2	29,8	35,5	48,4	31,6	39,1	39,1
Термостійкість 1300 °С – вода, теплозмін до руйнування	10	10	10	10	10	10



зразок № 1 зразок № 2 зразок № 3

зразок № 4 зразок № 5 зразок № 6

Рисунок 1 – Мікроструктура периклазошпінельних зразків модифікованих TiO_2

Мікроструктура зразків № 1 і № 4 більш щільна, але пори ізольовані та навіть агрегують у форми протяжних тріщин. У зразках № 2, 5, 6 відкрита поруватість одного порядку, але їх розмірний рівень пор та рівномірність розподілу різна, що корелюється з їх межами міцності на стиск. У структурі зразка № 3 крупні відкриті пори зустрічаються рідко, а дрібні (~ 1 мкм та менше) зосереджені навколо крупних зерен периклазового наповнювача на контакті з матричною фазою. Часто зустрічаються мікротріщини у формі напівмісяця, які не перешкоджають прямим контактам зерен переклазу та складаються найменшими мікропорами у вигляді пінних плівок і рідше – контактуючими порожнистими мікросферами різного розміру, які подібні намисту або чоткам. Такий характер поруватості сприятливий для збереження матеріалом міцностних характеристик та ефективно демпфує механічні навантаження від різної величини зміни об’єму зернистого наповнювача й матричної фази під час термоциклювання.

За основу виробництва периклазошпінельних вогнетривів модифікованих TiO_2 в даному випадку можна розглянути чотирикомпонентну систему MgO – Al_2O_3 – FeO – TiO_2. Авторами проведено термодинамічні розрахунки системи [17-20], відповідно до яких будова системи має складний характер. Тому вміст відповідних оксидів потрібно ретельно регламентувати для отримання матеріалу певного складу.

В наведених дослідженнях вибір такого складу компонентів обумовлено:

1. Під час випалу оксид алюмінію та заліза (які входять до складу брикету) вступають у реакцію з основним компонентом шихти утворюючи:

$$FeO + Al_2O_3 = FeAl_2O_4 \text{ (герциніт)},$$
$$MgO + Al_2O_3 = MgAl_2O_4$$
(алюмомагнезіальна шпінель).

Також можливе утворення інших обернених шпінелей Mg_2TiO_4 (кванділіт) й Fe_2TiO_4 (ульвошпінель). Завдяки різним коефіцієнтам теплового розширення периклазу та шпінелей утворюється рівномірна павутинна структура вогнетриву під час випалу.

2. Добавка TiO_2 сприяє ущільненню утворених шпінелей та захищає їх від інтенсивного окиснення. Високоглиноземистий компонент у складі шихти діє як домішка активуюча спікання, яка сприяє ущільненню матеріалу та утворенню структури з ізольованими мікропорами.

3. Під час експлуатації також утворюються шпінелі з непрореагованих оксидів та компонентів цементного клінкеру, які супроводжуються збільшенням об’єму та заповненням дефектів вогнетриву, що утворюються у процесі служби. Однак збільшення кількості FeO у складі шихти може сприяти його окисненню:

$$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3,$$

що супроводжується значним збільшення об’єму та руйнуванню матеріалу футерівки, тобто за вмістом FeO у складі зразків повинен бути суворий контроль.

4. Тверді розчини на основі шпінелі під час експлуатації периклазошпінельних вогнетривів у цементних печах частково диспропорціанують на вихідні компоненти та вступають у реакцію з компонентами цементного клінкеру з утворенням на поверхні вогнетриву захисного шару (гарнісажу):

$$4CaO + Al_2O_3 + 2FeO + 1/2O_2 =$$
$$= 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \text{ (браунміллерит)},$$

$$2CaO + FeO + 1/2O_2 =$$
$$= 2CaO \cdot Fe_2O_3 \text{ (дикальцієвий ферит)}.$$

Висновки. Апробовано технологічний підхід введення до складу сировинної шихти для периклазошпінельних вогнетривів віброmолотого модифікатора у вигляді заздалегідь синтезованого продукту, що містить кристалічні фази системи Al_2O_3 – TiO_2 – FeO. Результати досліджень фізико-механічних властивостей шести зразків матеріалів показали доцільність і можливість застосування в технологічній практиці чотирьох варіантів складів шихт (№ 2, 3, 5, 6). Показано взаємозв’язок фізико-механічних властивостей з вмістом окремих компонентів у вихідних складах шихт і відзначені напрямки протікання твердофазних процесів з їх участю. Вказано технологічні ризики, що впливають на цілісність структури під час спікання матеріалу та в умовах експлуатації футерівки високотемпературних зон обертових печей випалу цементного клінкеру. Відмічено особливості мікроструктури матеріалу зразка у взаємозв’язку з формуванням оптимального комплексу властивостей, що обумовлено ізотропністю теплофізичних характеристик матричної фази з кристалічною решіткою шпінельного типу і анізотропією в зміні лінійних розмірів зерен наповнювача різних фракцій. Показано сприятливий для підвищення термостійкості матеріалу характер організації мікропор, що доповнює фазовий механізм адаптації ще і структурним ефектом демпфірування механічних напружень під час термоциклювання.

Список літератури

1. Mujumdar K. S., Ganesh K. V., Kulkarni S. B., Ranade V. V. Rotary Cement Kiln Simulator (RoCKS): Integrated modeling of pre-heater, calciner, kiln and clinker cooler. Chemical Engineering Science. 2007. Vol. 62 (9). P. 2590–2607. doi:org/10.1016/j.ces.2007.01.063.
2. Stadler K. S., Poland J., Gallestey E. Model predictive control of a rotary cement kiln. Control Engineering Practice. 2011. Vol. 19 (1). P. 1–9. doi:10.1016/j.conengprac.2010.08.
3. Щерба Я., Снежек Э., Антонович В. Эволюция огнеупорных материалов зоны спекания вращающейся цементной печи. *Новые огнеупоры*. 2017. № 8. С. 31–39. doi:10.17073/1683-4518-2017-8-31-39.
4. Contreras J. E., Castillo G. A., Rodríguez E. A., Das T. K., Guzmán A. M. Microstructure and properties of hercynite-magnesia-calcium zirconate refractory mixtures. Materials Characterization. 2005. Vol. 54 (4–5). P. 354–359. doi:10.1016/j.matchar.2004.12.005.
5. Shubin V. I. Mechanical effects on the lining of rotary cement kilns. Refractories and Industrial Ceramics. 2001. Vol. 42, no. 5. P. 245–250.
6. Liu G., Li N., Yan W., Gao C., Zhou W., Li Y. Composition and microstructure of a periclase-composite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln. Ceramics International. 2014. Vol. 40 (6). P. 8149–8155. doi:10.1016/j.ceramint.2014.01.01.
7. Chen J., Yan M., Su J., Li B., Sun J. The kiln coating formation mechanism of $MgO–FeAl_2O_4$ brick. Ceramics International. 2016. Vol. 42 (1). P. 569–575. doi:10.1016/j.ceramint.2015.08.14.
8. Zheng J., Hu X., Ren Z., Xue X., Chou K. Solid-state Reaction Studies in $Al_2O_3–TiO_2$ System by Diffusion Couple Method. ISIJ International. 2017. Vol. 57 (10). P. 1762–1766. doi:10.2355/isijinternational.isijint-2017-042.
9. Panda S. K., Jung I.-H. Coupled Experimental Study and Thermodynamic Modeling of the $Al_2O_3–Ti_2O_3–TiO_2$ System. ISIJ International. 2019. doi:10.2355/isijinternational.isijint-2019-006. URL: https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational/advpub/0/advpub_ISIJINT-2019-006/_pdf (дата звернення 29.08.202).
10. Li M., Chen F., Shen Q., Zhang L. Fabrication and thermal properties of Al_2TiO_5/Al_2O_3 composites. Materials Science-Poland. 2010. Vol. 28, no. 3. P. 663–670.
11. Kim H. C., Lee K. S., Kweon O. S., Aneziris G. C., Kim I. J. Crack healing, reopening and thermal expansion behavior of Al_2TiO_5 ceramics at high temperature. Journal of the European Ceramic Society. 2007. Vol. 27. P. 1431–1434. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.024.
12. Dreval L., Zienert T., Fabrichnaya O. Calculated phase diagrams and thermodynamic properties of the $Al_2O_3–Fe_2O_3–FeO$ system. Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 657. P. 192–214. doi:10.1016/j.jallcom.2015.10.017.
13. Samoilova O. V., Makrovets L. A. Thermodynamic Modeling of Phase Equilibria in the $FeO–MgO–Al_2O_3$ System. Materials Science Forum. 2020. Vol. 989. P. 3–9. doi:10.4028/www.scientific.net/ms.
14. Optimisation of optical methods for strain field measurements dedicated to the characterisation of the fracture behaviour of refractories : Application to magnesia based materials. URL: https://www.researchgate.net/publication/342259507_Optimisation_of_optical_methods_for_strain_field_measurements_dedicated_to_the_characterisation_of_the_fracture_behaviour_of_refractories_Application_to_magnesia_based_materials (дата звернення 29.08.2021).
15. Fan H., Chen D., Liu P., Duan H., Huang Y., Long M., Liu, T. Structural and transport properties of $FeO–TiO_2$ system through molecular dynamics simulations. Journal of Non-Crystalline Solids. 2018. Vol. 493. P. 57–64. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.
16. Xuan C., Karasev A., Shibata H., Jönsson P. G. (2016). Retraction: Wetting Behavior of Single Crystal TiO_2 by Liquid Iron. ISIJ International. 2016. Vol. 56 (5). P. 765–769. doi:10.2355/isijinternational.isijint-2015-722.
17. Borisenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Mirgorod O. Thermodynamics of Solid-Phase Exchange Reactions Limiting the Subsolidus Structure of the System $MgO–Al_2O_3–FeO–TiO_2$. Materials Science Forum. 2021. Vol. 1038. P. 177–184. doi:org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1038.177.
18. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ostapenko I. A. Thermodynamics of phase transitions in the subsolidus domain of the FeO – MgO – TiO2 system. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2021. No. 1. P. 12–15. doi:10.32434/0321-4095-2021-134-1-12-15.
19. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Остапенко І. А., Шумейко В. М. Геометро-топологічні характеристики субсолідусної будови системи $MgO – Al_2O_3 – TiO_2$. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. 2021. № 1 (5). С. 18–23. doi:org/10.20998/2079-0821.2021.01.03.
20. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Корогодська А. М., Івашура М. М., Івашура А. А. Субсолідусна будова системи $MgO – FeO – Al_2O_3$. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2021. № 2 (4). С. 59–64. doi:org/10.20998/2413-4295.2021.01.09.

References (transliterated)

1. Mujumdar K. S., Ganesh K. V., Kulkarni S. B., Ranade V. V. Rotary Cement Kiln Simulator (RoCKS): Integrated modeling of pre-heater, calciner, kiln and clinker cooler. Chemical Engineering Science, 2007, vol. 62 (9), pp. 2590–2607, doi:org/10.1016/j.ces.2007.01.063.
2. Stadler K. S., Poland J., Gallestey E. Model predictive control of a rotary cement kiln. Control Engineering Practice, 2011, vol. 19 (1), pp. 1–9, doi:10.1016/j.conengprac.2010.08.
3. Shcherba Y. A., Snezhek E., Antonovich V. Evolyutsiya ogneupornykh materialov zony spekaniya vrashchayushcheysya tsementnoy pechi [The development of the refractory materials for the rotary cement kiln's sintering zone]. Novye ogneupory [New refractories], 2017, no. 8, pp. 31–39, doi:10.17073/1683-4518-2017-8-31-39.
4. Contreras J. E., Castillo G. A., Rodríguez E. A., Das T. K., Guzmán A. M. Microstructure and properties of hercynite-magnesia-calcium zirconate refractory mixtures. Materials Characterization, 2005, vol. 54 (4–5), pp. 354–359, doi:10.1016/j.matchar.2004.12.005.
5. Shubin V. I. Mechanical effects on the lining of rotary cement kilns. Refractories and Industrial Ceramics, 2001, vol. 42, no. 5, pp. 245–250.
6. Liu G., Li N., Yan W., Gao C., Zhou W., Li Y. Composition and microstructure of a periclase–composite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln. Ceramics International, 2014, vol. 40 (6), pp. 8149–8155, doi:10.1016/j.ceramint.2014.01.01.
7. Chen J., Yan M., Su J., Li B., Sun J. The kiln coating formation mechanism of MgO–FeAl2O4 brick. Ceramics International, 2016, vol. 42 (1), pp. 569–575, doi:10.1016/j.ceramint.2015.08.14.
8. Zheng J., Hu X., Ren Z., Xue X., Chou K. Solid-state Reaction Studies in $Al_2O_3–TiO_2$ System by Diffusion Couple Method. ISIJ International, 2017, vol. 57 (10), pp. 1762–1766, doi:10.2355/isijinternational.isijint-2017-042.
9. Panda S. K., Jung I.-H. Coupled Experimental Study and

Thermodynamic Modeling of the Al2O3–Ti2O3–TiO2 System. ISIJ International, 2019, doi:10.2355/isijinternational.isijint-2019-006. Available at: https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational/advpub/0/advpub_ISIJINT-2019-006/_pdf (accessed 29.08.202).

10. Li M., Chen F., Shen Q., Zhang L. Fabrication and thermal properties of Al2TiO5/Al2O3 composites. Materials Science-Poland, 2010, vol. 28, no. 3, pp. 663–670.
11. Kim H. C., Lee K. S., Kweon O. S., Aneziris G. C., Kim I. J. Crack healing, reopening and thermal expansion behavior of Al_2TiO_5 ceramics at high temperature. Journal of the European Ceramic Society, 2007, vol. 27, pp. 1431–1434, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.024.
12. Dreval L., Zienert T., Fabrichnaya O. Calculated phase diagrams and thermodynamic properties of the Al_2O_3–Fe_2O_3–FeO system. Journal of Alloys and Compounds, 2016, vol. 657, pp. 192–214, doi:10.1016/j.jallcom.2015.10.017.
13. Samoilova O. V., Makrovets L. A. Thermodynamic Modeling of Phase Equilibria in the FeO–MgO–Al_2O_3 System. Materials Science Forum, 2020, vol. 989, pp. 3–9, doi:10.4028/www.scientific.net/ms.
14. Optimisation of optical methods for strain field measurements dedicated to the characterisation of the fracture behaviour of refractories : Application to magnesia based materials. Available at: https://www.researchgate.net/publication/342259507_Optimisation_of_optical_methods_for_strain_field_measurements_dedicated_to_the_characterisation_of_the_fracture_behaviour_of_refractories_Application_to_magnesia_based_materials (accessed 29.08.2021).
15. Fan H., Chen D., Liu P., Duan H., Huang Y., Long M., Liu, T. Structural and transport properties of FeO-TiO_2 system through molecular dynamics simulations. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018, vol. 493, pp. 57–64, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.
16. Xuan C., Karasev A., Shibata H., Jönsson P. G. Retraction: Wetting Behavior of Single Crystal TiO_2 by Liquid Iron. ISIJ International, 2016, vol. 56 (5), pp. 765–769, doi:10.2355/isijinternational.isijint-2015-722.
17. Borisenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Mirgorod O. Thermodynamics of Solid-Phase Exchange Reactions Limiting the Subsolidus Structure of the System MgO–Al_2O_3–FeO–TiO_2. Materials Science Forum, 2021, vol. 1038, pp. 177–184, doi:org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1038.177.
18. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ostapenko I. A. Thermodynamics of phase transitions in the subsolidus domain of the FeO – MgO – TiO_2 system. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2021, no. 1, pp. 12–15, doi:10.32434/0321-4095-2021-134-1-12-15.
19. Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Ostapenko I., Shumejko V. Geometrical-topological characteristics of the subsolidus structure in the MgO – Al_2O_3 – TiO_2 system. Bulletin of the National Technical University «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology, 2021, no 1 (5), pp. 18–23, doi:org/10.20998/2079-0821.2021.01.03.
20. Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Korohodska A., Ivashura M., Ivashura A. Subsolidus structure of the MgO – FeO – Al_2O_3 system. Bulletin of the National Technical University «KhPI». Series: New solutions in modern technology, 2021, no. 1 (7), pp. 59–64, doi:10.20998/2413-4295.2021.01.09.

Надійшла (recrived) 09.10.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Борисенко Оксана Миколаївна (Борисенко Оксана Николаевна, Borysenko Oksana) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», докторант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2746-6797; e-mail: onborisenko@ukr.net.

Логвінков Сергій Михайлович (Логвинков Сергей Михайлович, Logvinkov Sergii) – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, Харківський національний економічний університет ім. Семена Кузнеця, професор кафедри технологій і безпеки життєдіяльності; м. Харків, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5957-2386; e-mail: Sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua.

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

Остапенко Ігор Анатолійович (Остапенко Игорь Анатольевич, Ostapenko Igor) – кандидат технічних наук, генеральний директор ТОВ «Дружківсткий вогнетривкий завод», м. Дружківка, Україна.

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

УДК 504.064.4:658.567.1 doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.03

В. В. ДАЦЕНКО, О. М. ШУЛІЧЕНКО, Е. Б. ХОБОТОВА

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕСУРСНОЇ ЦІННОСТІ ВІДВАЛЬНИХ ДОМЕННИХ ШЛАКІВ

Вивчення властивостей доменних шлаків вимагає комплексного підходу, що включає різні методи дослідження. Мета роботи – обґрунтувати ресурсну цінність відвального доменного шлаку «Запоріжсталь». Використано методи дослідження: рентгенофазовий, петрографічний, гамма-спетрометричний аналіз і електронно-зондовий мікроаналіз Шлак розсіяний на фракції, так як мінерали шлаків мають різну твердість. В роботі досліджено фракції, мм: >20, 2,5–5, <0,63. Рентгенофазовий аналіз дозволив виявити в кристалічної частині доменного шлаку мінерали, цінні у технічному відношенні при виробництві в'яжучих матеріалів: $3CaO{\cdot}2SiO_2$, SiO_2, $2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2$, α-$2CaO{\cdot}SiO_2$, $2CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$, α-$CaO{\cdot}SiO_2$. Мінерали окерманіт, бредигіт, псевдоволастоніт мають гідравлічну активність. Показано, що масова частка аморфного компонента становить половину маси доменного шлаку. Високий вміст речовин в аморфному стані підтверджує можливість сорбції сторонніх іонів і сполук. Виявлені елементи Калій, Натрій, Сульфур, Хлор, Купрум і Титан, що не входять до складу мінералів. Шлак містить менше 1 % сумарної кількості Fe, Ti і Cu, що відносяться до 3 класу небезпеки речовин. Максимальний вміст Калію, Натрію і Титану характерний для фракції 2,5–5 мм. Найбільш основною є фракція <0,63 мм (pH 9,7), для фракції 2,5–5 мм pH 9,1, найбільш кисла фракція >20 (pH 8,2). За показниками індексу токсичності (4,3–5,4) і III класу небезпеки відвальний доменний шлак «Запоріжсталь» як помірно небезпечний відхід, може використовуватися у якості вторинної сировини в будівельній галузі. Поповнено базу даних за вмістом природних радіонуклідів у техногенній сировині. Доведено, що шлак і його окремі фракції вміщують природні радіонукліди ^{40}K, ^{226}Ra, ^{232}Th. Основний внесок до значення $C_{еф}$ вносить радіонуклід ^{226}Ra, потім – ^{232}Th. Перевищення питомої активності виражено для фракції 2,5–5 мм. Визначено I клас радіаційної небезпеки, що дозволяє без обмежене застосування шлаку у будівництві. Відвальний доменний шлак «Запоріжсталь» за сукупністю хімічних показників можна рекомендувати у виробництві неорганічних в'яжучих речовин.

Ключові слова: шлак; мінерали; елементний склад; аморфна фаза; радіонукліди; клас небезпеки.

В. В. ДАЦЕНКО, Е. Н. ШУЛИЧЕНКО, Э. Б. ХОБОТОВА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕСУРСНОЙ ЦЕННОСТИ ОТВАЛЬНЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

Изучение свойств доменных шлаков требует комплексного подхода, включающего различные методы исследования. Цель работы – обосновать ресурсную ценность отвального доменного шлака «Запорожсталь». Использованы методы исследования: рентгенофазовый, петрографический, гамма-спетрометрический анализ и электронно-зондовый микроанализ. Шлак рассеян на фракции, так как минералы шлаков имеют разную твердость. В работе исследованы фракции, мм: >20 2,5–5, <0,63. Рентгенофазовый анализ позволил выявить в кристаллической части доменного шлака минералы, ценные в техническом отношении при производстве вяжущих материалов: $3CaO{\cdot}2SiO_2$, SiO_2, $2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2$, α-$2CaO{\cdot}SiO_2$, $2CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$, α-$CaO{\cdot}SiO_2$. Минералы окерманит, бредигит, псевдоволластонит обладают гидравлической активностью. Показано, что массовая доля аморфного компонента составляет половину массы доменного шлака. Высокое содержание веществ в аморфном состоянии подтверждает возможность сорбции посторонних ионов и соединений. Обнаруженные элементы Калий, Натрий, Сульфур, Хлор, Купрум и Титан, не входят в состав минералов. Шлак содержит менее 1 % суммарного количества Fe, Ti и Cu, относящихся к 3 классу опасности веществ. Максимальное содержание Калия, Натрия и Титана характерно для фракции 2,5–5 мм. Наиболее основной является фракция <0,63 мм (pH 9,7), для фракции 2,5–5 мм pH 9,1, наиболее кислая фракция >20 (pH 8,2). По величине индекса токсичности (4,3–5,4) и III класса опасности отвальный доменный шлак «Запорожсталь» как умеренно опасный отход может использоваться в качестве вторичного сырья в строительной отрасли. Пополнена база данных по содержанию природных радионуклидов в техногенном сырье. Доказано, что шлак и его отдельные фракции содержат естественные радионуклиды ^{40}K, ^{226}Ra, ^{232}Th. Основной вклад в значение $C_{эф}$ вносит радионуклид ^{226}Ra, затем – ^{232}Th. Превышение удельной активности выражено для фракции 2,5–5 мм. Определен I класс радиационной опасности, что разрешает применение шлака в строительстве без ограничений. Отвальный доменный шлак «Запорожсталь» по совокупности химических показателей можно рекомендовать в производстве неорганических вяжущих веществ.

Ключевые слова: шлак; минералы; элементный состав; аморфная фаза; радионуклиды; класс опасности.

V. V. DATSENKO, O. M. SHULICHENKO, E. B. KHOBOTOVA

EXPERIMENTAL METHODS FOR STUDYING THE RESOURCE VALUE OF DUMP BLAST FURNACE SLAGS

The study of the properties of blast-furnace slags requires an integrated approach, including various research methods. The purpose of the work is to substantiate the resource value of the Zaporizhstal dump blast furnace slag. The research methods were used: X-ray phase, petrographic, gamma-spectrometric analysis and electron probe microanalysis. The slag is dispersed into fractions, since the slag minerals have different hardness. Fractions

© В. В. Даценко, О. М. Шуліченко, Е. Б. Хоботова, 2021

(mm) were investigated in the work: >20 2.5–5, <0.63. X-ray phase analysis made it possible to reveal in the crystalline part of blast-furnace slag minerals that are technically valuable in the production of binders: $3CaO·2SiO_2$, SiO_2, $2CaO·Al_2O_3·SiO_2$, α-$2CaO·SiO_2$, $2CaO·MgO·2SiO_2$, α-$CaO·SiO_2$. Minerals akermanite, bredigite, pseudo-wollastonite have hydraulic activity. It is shown that the mass fraction of the amorphous component is half the mass of the blast furnace slag. The high content of substances in the amorphous state confirms the possibility of sorption of extraneous ions and compounds. The found elements Potassium, Sodium, Sulfur, Chlorine, Cuprum and Titanium are not part of the minerals. Slag contains less than 1% of the total amount of Fe, Ti and Cu, belonging to the 3rd class of hazardous substances. The maximum content of Potassium, Sodium and Titanium is typical for the fraction 2.5–5 mm. The most basic is the fraction <0.63 mm (pH 9.7), for the 2.5–5 mm fraction pH 9.1, the most acidic fraction >20 (pH 8.2). By the value of the toxicity index (4.3–5.4) and the III hazard class, dump blast furnace slag «Zaporizhstal» as a moderately hazardous waste can be used as a secondary raw material in the construction industry. The database on the content of natural radionuclides in technogenic raw materials has been updated. It has been proven that slag and its individual fractions contain natural radionuclides ^{40}K, ^{226}Ra, ^{232}Th. The main contribution to the value of C_{ef} is made by the ^{226}Ra radionuclide, then by ^{232}Th. The excess of specific activity is expressed for the 2.5–5 mm fraction. The I class of radiation hazard is defined, which allows the use of slag in construction without restrictions. Dump blast furnace slag «Zaporizhstal can be recommended in the production of inorganic binders « by the totality of chemical indicators.

Key words: slag; minerals; elemental composition; amorphous phase; radionuclides; hazard class.

Вступ. Для визначення напрямку використання шлаків як промислових відходів необхідно вивчити їх хімічний склад і технічно корисні властивості. Розсіювання шлаків на фракції часто використовується як технологічний прийом, при цьому необхідно враховувати, що мінеральний склад фракцій може відрізнятися, так як мінерали шлаків мають різну твердість [1]. Окремі мінерали можуть впливати на фізико-хімічні, міцність і інші характеристики виробів, виготовлених на основі шлаків [2, 3]. Показано вплив співвідношення CaO/SiO_2, вмісту Al_2O_3 і TiO_2 в складі шлаку на процес гідратації [3]. Автори роботи [4] досліджували хімічний склад шлаків за допомогою рентгеноструктурного аналізу і скануючої електронної мікроскопії. Запропоновано методику [5] визначення ресурсної цінності промислових відходів з метою їх утилізації в якості технічних матеріалів, що оптимізує послідовність досліджень, підвищує їх ефективність і повноту щодо виявлення необхідних властивостей відходів. Вибір методів дослідження засновано на необхідності визначення природи мінералів; хімічних елементів, їх оксидів і радіонуклідів у складі відходів виробництва; поверхневої структури і активності відходів у реакціях гідролізу і гідратації та в якості сорбентів. Використано методи аналізу рентгенофазового, гама-спектрометричного, петрографічного та електронно-зондовий мікроаналізу.

Мета роботи – на основі вибраних експериментальних методів обґрунтувати ресурсну цінність відвального доменного шлаку ПАТ «Запоріжсталь».

Проби шлаку відбирали відповідно до рекомендацій [6]. Гранулометричні фракції виділяли за допомогою набору сит. В роботі досліджено фракції, мм: > 20, 2,5–5, < 0,63.

Мінеральний склад шлаку визначено за допомогою рентгенофазового аналізу [7]. Використано дифрактометр Siemens *D*500, додаткові умови: мідне випромінювання, графітовий монохроматор, інтервал кутів 5° < 2θ < (110-120°). Ідентифікацію фаз виконано за базою даних [8], після чого проведено розрахунок рентгенограм за методом Рітвельда за програмою FullProf [9]. Даним методом визначено мінерали, що знаходяться в кристалічному стані. Дифрактограми фракцій шлаку наведено на рисунку 1.

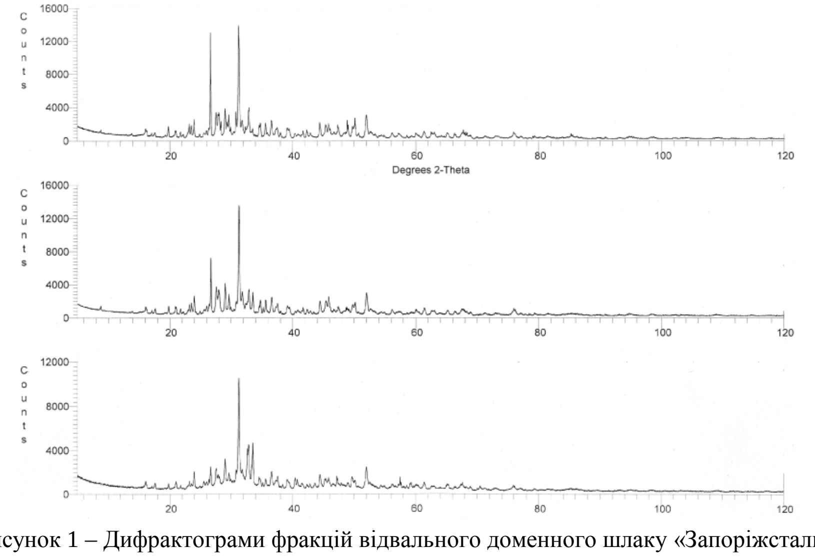


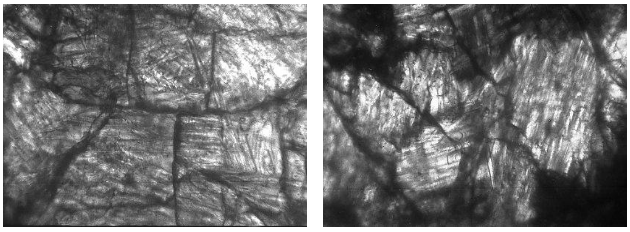
Рисунок 1 – Дифрактограми фракцій відвального доменного шлаку «Запоріжсталь», зверху вниз з розмірами частинок, мм: < 0,63; 2,5-5; > 20

Петрографічним аналізом досліджено кристалічні та аморфні складові шлаку. Петрографічний аналіз проводили у світлі в імерсійних препаратах і прозорих шліфах на мікроскопах МІН-8 і Nu-2E.

Результати рентгенофазового аналізу. Знайдено 6 фаз: ранкініт $Ca_3Si_2O_7$ ($3CaO·2SiO_2$), кварц SiO_2, геленіт $Ca_2Al(Al,Si)_2O_7$ ($2CaO·Al_2O_3·SiO_2$), бредигіт $Ca_{14}Mg_2(SiO_4)_8$ (α-$2CaO·SiO_2$), окерманіт $Ca_2MgSi_2O_7$ ($2CaO·MgO·2SiO_2$), псевдоволастоніт $CaSiO_3$ (α-$CaO·SiO_2$). Масова частка мінералів (%) змінюється за фракціями, мм: < 0,63, 2,5–5, > 20 для ранкініту – 36, 28 і 14: для окерманіту – 7, 5, 3; для геленіту – 32. 34, 41; для бредигіту 5, 9, 27, для псевдоволастоніту – 14, 20, 11.

Результати петрографічного дослідження. Досліджено дві фракції < 0,63 мм і > 20 мм. У шлаковому склі можуть спостерігатися кристаліти, які стають зародками кристалів мінералів шлаку.

Проба фракції > 20 мм переважно з кристалічних фаз: псевдоволастоніт, меліліти, піроксени, β-$2CaO·SiO_2$. Подовжено-призматичні кристали (довжина максимально 400 мкм) псевдоволастоніту іноді субпаралельні, іноді вони перетинаються (див. рис. 2). β-$2CaO·SiO_2$ утворює ізометричні кристали розміром максимум 120 мкм.



а *б*

Рисунок 2 – Мікрофотографії зразка фракції > 20 мм відвального доменного шлаку ПАТ «Запоріжсталь», ніколі: *а* – паралельні; *б* – схрещені

Меліліти, судячи за величиною середнього показника заломлення $N \sim 1{,}654$, містять рівну кількість геленіту і окерманіту. Кристали мелілітів мають призматичну форму з довжиною до 200 мкм і шириною до 40 мкм. Піроксени як твердий розчин також містять рівну кількість діопсиду і геденбергіту. Кристали зелено-бурого забарвлення до 40 мкм у довжину. Між кристалічними фазами знаходиться тонка плівка скло фази з $N \sim 1{,}60$–$1{,}63$, що значно відрізняється від N для скла портландцементного клінкеру $N = 1{,}71$–$1{,}90$ [10].

Проба фракції < 0,63 мм відрізняється наявністю кальциту і уламків кварцу. Портландіт присутній у вигляді зерен (≤ 4 мкм) спільно з кальцитом.

Результати рентгенофазового і петрографічного аналізів добре узгоджуються один з одним. Але є і відмінності у визначенні якісного мінерального складу шлаку двома методами. Рентгенофазовим методом у складі кристалічної фази виявлено ранкініт з високою масовою часткою. Петрографічним аналізом додатково встановлено присутність піроксенів: діопсиду і геденбергіту, кальциту, ольдгаміту і склофази. Масова частка склофази дорівнює 10–15 %, що укладається у концентраційний інтервал скла портландцементного клінкеру 3–25 % [10]. Двухкальцієвий силікат виявлено у вигляді різних модифікацій. Хімічно активна α-модифікація знайдена при рентгенофазовому дослідженні. Однією з причин може бути його відсутність у склофазі. За результатами рентгенофазового аналізу масовий внесок SiO_2 зменшується при збільшенні розміру частинок шлаку. Загальний вміст геленіту і окерманіту, за рентгенофазовим методом певно вище, ніж у петрографічному аналізі, що доведує відсутність мелілітів в аморфній частини фракцій. Крім того, петрографічний аналіз показав однакову кількість геленіту і окерманіту, а рентгенофазовий аналіз – істотну перевагу геленіту.

Елементний склад шлаку визначено методом електронно-зондового мікроаналізу (ЕРМА). Використано скануючий електронний мікроскоп JSM-6390 LV. Додаткова умова: система мікрорентгенівського аналізу INCA. Глибина аналізу становить близько 5 мкм. Максимальне відхилення у визначенні концентрації елементів становить 8,5 %. Результати мікрорентгенівського аналізу добре корелюють з результатами рентгенофазового аналізу фракцій шлаку. Елементи Калій, Натрій, Сульфур, Хлор, Купрум і Титан, що не входять до складу мінералів, були зареєстровані за допомогою скануючого електронного мікроскопа. Це дає підставу для припущення про їх сорбцію поверхнею частинок мінералів. Максимальний вміст K, Na і Ti зареєстрований у фракції 2,5–5 мм. Незначна кількість (< 1 %) Fe, Ti і Cu, які належать до 3 класу небезпеки речовин, не перешкоджає подальшій утилізації шлаку.

Аморфна компонента шлаку. Присутність аморфних речовин підтверджує виражений хвилястий фон на рентгенівських дифрактограмах деяких зразків шлаків. Проведений розрахунок масових часток кристалічного і склоподібного компоненту фракцій відвального доменного шлаку показав, що фракція < 0,63 мм на 52 % аморфна, а фракція > 20 мм – на 57 %. Високий вміст речовин в аморфному стані підтверджує можливість сорбції сторонніх іонів і сполук.

Клас небезпеки відвального доменного шлаку «Запоріжсталь». Використано методику визначення класу небезпеки промислових відходів, відповідно індексу токсичності [11]. За показниками індексу токсичності (4,3–5,4) і III класу небезпеки відвальний доменний шлак «Запоріжсталь», як помірно небезпечний відхід, може використовуватися у якості вторинної сировини у будівельній галузі.

Гама-спектрометричні дослідження відвального доменного шлаку «Запоріжсталь». Гама-спектрометричний аналіз шлаку виконано за допомогою сцинтиляційного гама-спектрометру СЕГ-001 «АКП-С». Гама-спектрометричним методом визначені питомі активності природних радіонуклідів (ПРН) і ефективні питомі активності ($C_{еф}$) гранулометричних фракцій промислових відходів. Результати наведені в таблиці 1. Виявлено ПРН: ^{40}K, ^{226}Ra і ^{232}Th. Основний внесок до значення $C_{еф}$, у переважній більшості випадків вносить радіонуклід ^{226}Ra, потім – ^{232}Th. Внесок ізотопів у сумарну активність відвального доменного шлаку «Запоріжсталь» зменшується в ряду: $^{40}K > ^{226}Ra > ^{232}Th$. Радіонуклід ^{226}Ra з внеском більше 20 % становить небезпеку виділення радону. Радіоактивність фракцій шлаків варіює. Перевищення питомої активності виражено для фракції 2,5–5 мм. Відповідно значенню $C_{еф}$ шлак і його окремі фракції, що відносяться до першого класу радіаційної небезпеки ($C_{еф} \leq 370$ Бк/кг [12]), можуть використовуватися в будівництві без обмеження.

Таблиця 1 – Результати гама-спектрометричного аналізу фракцій відвального доменного шлаку «Запоріжсталь»

Фракція, мм	Активності (C), Бк/кг				
	ефективна	сумарна	питомі		
			^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th
Середня проба	76	193	134	41	18
> 20	74	167	108	40	19
2,5–5	89	225	155	49	21
< 0,63	75	178	119	39	20

Визначення кислотності поверхневих шарів частинок відходів проводили за допомогою pH-метру-мілівольтметру з твердофазним селективним електродом і модифікованим електродом порівняння в поліпропіленових корпусах. По фракціях шлаку кислотність варіює: найбільш основною є фракція < 0,63 мм (pH 9,7), для фракції 2,5–5 мм pH 9,1, найбільш кисла фракція > 20 (pH 8,2).

Висновки. Достовірно визначено елементний, мінеральний і радіонуклідний склад відвального доменного шлаку, що дозволяє прогнозувати його ресурсну цінність. Комплексний підхід дослідження включає рентгенофазовий, гама-спектрометричний, петрографічний і електронно-мікроскопічний аналіз. Рентгенофазовий аналіз дозволив виявити мінерали шлаку «Запоріжсталь», що знаходяться у кристалічному стані, підтвердити наявність аморфного стану речовин. Доведено наявність у складі шлаку мінералів, цінних у технічному відношенні при виробництві в'яжучих матеріалів. Розрахована масова частка склоподібного компонента, що становить половину маси шлаку. За допомогою електронно-зондового мікроаналізу визначено елементний склад шлаку та токсичність його фракцій. Відвальний доменний шлак класифіковано як помірно небезпечний відхід. Поповнено базу даних за вмістом природних радіонуклідів у техногенній сировині. Встановлено присутність у складі фракцій шлаку ^{226}Ra, ^{232}Th і ^{40}K. Перший клас радіаційної небезпеки шлаку визначає відсутність обмежень при використанні техногенної сировини в будівельній галузі.

Список літератури

1. Humad A. M., Habermehl-Cwirzen K., Cwirzen A. Effects of Fineness and Chemical Composition of Blast Furnace Slag on Properties of Alkali-Activated Binder. Materials (Basel, Switzerland). 2019. Vol. 12 (20), pp. 3447. doi: https://doi.org/10.3390/ma12203447
2. Krivenko V., Gelevera A. G., Kovalchuk O. Yu., Rogozina N. V. Influence of the chemical composition of blast-furnace slag on the whiteness of decorative slag-alkaline cements. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2021. 1164 012040
3. Tänzer R., Buchwald A., Stephan D. Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag. Mater Struct. 2015. Vol. 48. pp. 629–641. doi: https://doi.org/10.1617/s11527-014-0461-x
4. Yildirim I. Z., Prezzi M. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. Advances in Civil Engineering. 2011. Article ID 463638 doi: https://doi.org/10.1155/2011/463638
5. Хоботова Е. Б., Уханьова М. І. А. с. № 34221, Україна. Методика визначення корисних властивостей промислових відходів з метою їх утилізації в якості технічних матеріалів. 2010.
6. Радиационно-гигиеническая оценка строительных материалов, используемых в гражданском строительстве УССР. Киев, 1987. 21 с.
7. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. Москва: МГУ, 1964. 620 с.
8. JCPDS PDF-1 File [Electronic resource]. ICDD: The International Centre for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. Acces mode: http://www.icdd.com. Title screen.
9. Juan Rodriguez-Carvajal. FullProf. 98 and WinPLOTR New Windows 95/NT Applications for Diffraction [Electronic resource]. Juan Rodriguez-Carvajal, Thierry Roisnel. Extended software/methods development: International Union of Crystallography: Newsletter №. 20, Summer 1998. P. 35-36. Acces mode : http://www.fkf.mpg.de/xray/CPD_Newsletter/cpd20.pdf.

Title screen.
10. Перепелицын В. А. Основы технической минералогии и петрографии. Москва.: Недра, 1987. 255 с.
11. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоровя населення: ДСанПіН 2.2.7.029-99. Київ, 1999. 21 с.
12. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97). Киев: МОЗ, 1997. 121 с.

References (transliterated)

1. Humad A. M., Habermehl-Cwirzen K., Cwirzen A. Effects of Fineness and Chemical Composition of Blast Furnace Slag on Properties of Alkali-Activated Binder. Materials (Basel, Switzerland). 2019. no 12 (20), pp. 3447. doi: https://doi.org/10.3390/ma12203447
2. Krivenko V., Gelevera A. G., Kovalchuk O. Yu., Rogozina N. V. Influence of the chemical composition of blast-furnace slag on the whiteness of decorative slag-alkaline cements. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2021. 1164 012040
3. Tänzer R., Buchwald A., Stephan D. Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag. Mater Struct. 2015. Vol. 48. pp. 629–641. doi: https://doi.org/10.1617/s11527-014-0461-x
4. Yildirim I. Z., Prezzi M. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. Advances in Civil Engineering. 2011. Article ID 463638 doi: https://doi.org/10.1155/2011/463638
5. Khobotova E. B., Ukhanova M. I. Certificate of authorship no. 34221, Ukraine. Metodyka vyznachennya korysnykh vlastyvostey promyslovykh vidkhodiv z metoyu yikh utylizatsiyi v yakosti tekhnichnykh materialiv [Methods for determining the useful properties of industrial waste in order to dispose of them as technical materials]. 2010.
6. Radiatsionno-gigiyenicheskaya otsenka stroitel'nykh materialov, ispol'zuyemykh v grazhdanskom stroitel'stve USSR [Radiation-hygienic assessment of building materials used in civil engineering of the Ukrainian SSR]. Kiev, 1987. 21 p.
7. Bokiy G., B., Poray-Koshits M. A. Rentgenostrukturnyy analiz [X-ray structural analysis]. Vol. 1. Moscow: MGU, 1964. 620 p.
8. JCPDS PDF-1 File [Electronic resource]. ICDD: The International Centre for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. Acces mode: http://www.icdd.com. Title screen.
9. Juan Rodriguez-Carvajal. FullProf. 98 and WinPLOTR New Windows 95/NT Applications for Diffraction [Electronic resource]. Juan Rodriguez-Carvajal, Thierry Roisnel. Extended software/methods development: International Union of Crystallography: Newsletter №. 20, Summer 1998. P. 35-36. Acces mode : http://www.fkf.mpg.de/xray/CPD_Newsletter/cpd20.pdf. Title screen.
10. Perepelitsyin V. A. Osnovy tekhnicheskoy mineralogii i petrografii [Fundamentals of technical mineralogy and petrography]. Moscow: Nedra, 1987. 255 p.
11. Hihiyenichni vymohy shchodo povodzhennya z promyslovymy vidkhodamy ta vyznachennya yikh klasu nebezpeky dlya zdorovya naselennya: DSanPIN 2.2.7.029-99 [Hygienic requirements for industrial waste management and determination of their hazard class for public health]. Kyyiv, 1999. 21 p.
12. Normy radiatsionnoy bezopasnosti Ukrainy [Radiation safety standards of Ukraine] (NRBU-97). Kiev: MOZ, 1997. 121 p.

Надійшла (reserved) 21.09.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Даценко Віта Василівна (Даценко Вита Васильевна, Datsenko Vita Vasylivna) – канд. хім. наук, доцент, до-цент кафедри ТДБМ і хімії Харківського національного автомобільно-дорожнього університету (ХНАДУ), м. Харків, Україна; тел. +38(097)880-92-95; ORCID: http://orcid.org/0000-0001-8331-8863; e-mail: dacenkovita14@gmail.com.

Шуліченко Олена Миколаївна (***Шуличенко Елена Николаевна, Shulichenko Olena Mykolayivna***) – провідний інженер кафедри хімічного матеріалознавства Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (ХНУ), м. Харків, Україна; тел. +38(0503027557); ORCID: http://orcid.org/0000-0002-6713-5714; e-mail: shulichenko@karazin.ua.

Хоботова Еліна Борисівна (Хоботова Элина Борисовна, Khobotova Elina Borysivna**)** – докт. хім. наук, професор, професор кафедри ТДБМ і хімії Харківського національного автомобільно-дорожнього університету (ХНАДУ), м. Харків, Україна, тел. +38(095)880-44-19, ORCID: http://orcid.org/0000-0001-6377-5186, e-mail: elinahobotova@gmail.com

Edited with the demo version of Infix Pro PDF Editor
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

УДК 666.7 doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.04

Я.І. КОЛЬЦОВА

ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ БОЮ СКЛА ТА КОНВЕРТОРНОГО ШЛАКУ

В даній роботі наведені результати досліджень, які спрямовані на отримання пористого склокристалічного матеріалу на основі бою скла та конверторного шлаку, який використовували в якості газоутворюючої добавки. В роботі було проаналізовано хімічний та фазовий склади дослідного шлаку, а також проведено диференціально-термічний аналіз його проби. Конверторний шлак до складу мас вводили в кількості від 2,5 до 30 мас.%, решта - склобій. Випал зразків здійснювали в температурному інтервалі 850-925 °С. Для дослідних зразків за допомогою пісочного об'ємометру визначали об'єм та розраховували коефіцієнт спучування, визначали міцність на стиск, а також аналізували тип структури, який залежить від середнього діаметру пор, що переважають. Встановлено залежності коефіцієнту спучування дослідних матеріалів від шихтового складу та температури випалу. Для одержання пористих матеріалів з коефіцієнтом спучування 2,16-2,67 та рівномірною дрібнопористою структурою (розмір пор, що переважає, менше 0,5 мм) оптимальним є введення конверторного шлаку до складу мас в кількості 10 - 15 мас.%, а рекомендований інтервал температури їх випалу 850-900 °С. Аналіз фазового складу отриманих матеріалів вказує на присутність в якості основної кристалічної фази воластоніту, який завдяки голчастій структурі кристалів чинить армуючу дію та сприяє підвищенню міцностних характеристик. Розроблені пористі склокристалічні матеріали можуть використовуватись в якості теплоізоляції та заповнювачів в легких бетонах.

Ключові слова: пористі склокристалічні матеріали, бій скла, металургійні шлаки, коефіцієнт спучування, дрібнопориста структура.

Я.И. КОЛЬЦОВА

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БОЯ СТЕКЛА И КОНВЕРТОРНОГО ШЛАКА

В данной работе приведены результаты исследований, направленных на получение пористого стеклокристаллического материала на основе боя стекла и конверторного шлака, который использовался в качестве газообразующей добавки. В работе были проанализированы химический и фазовый составы исследуемого шлака, а также проведен дифференциально-термический анализ его пробы. Конверторный шлак в состав масс вводили в количестве от 2,5 до 30 масс.%, остальное – стеклобой. Обжиг образцов осуществляли в температурном интервале 850-925 °С. Для исследуемых образцов с помощью песочного объемометра определяли объем и рассчитывали коэффициент вспучивания, определяли прочность на сжатие, а также анализировали тип структуры, который зависит от среднего диаметра преобладающих пор. Установлены зависимости коэффициента вспучивания исследуемых материалов от шихтового состава и температуры обжига. Для полученизя пористых материалов с коэффициентом вспучивания 2,16-2,67 и равномерной мелкопористой структурой (размер преобладающих пор менее 0,5 мм) оптимальным является введение конверторного шлака в состав масс в количестве 10-15 мас.%, а рекомендованный интервал температуры их обжига 850-900 °С. Анализ фазового состава полученных материалов указывает на присутствие в качестве основной кристаллической фазы волластонита, который благодаря игольчатой структуре кристаллов осуществляет армирующее действие и способствует повышению прочностных характеристик. Разработанные пористые стеклокристаллические материалы могут использоваться в качестве теплоизоляции и заполнителей в легких бетонах.

Ключевые слова: пористые стеклокристаллические материалы, бой стекла, металлургические шлаки, коэффициент вспучивания, мелкопористая структура.

YA. I. KOLTSOVA

PRODUCTION OF POROUS GLASS-CRYSTALLINE MATERIALS BASED ON GLASS CULLET AND CONVERTER SLAG

The study conducted the research aimed to obtaining a porous glass-crystalline materials based on glass cullet and converter slag, which was used as a gas-forming additive. In this work, the chemical and phase compositions of the studied slag were analyzed, and a differential thermal analysis of its sample was carried out. Converter slag was added to the composition of the masses in an amount of 2.5 to 30 wt%, the rest was glass cullet. Burning of the samples was carried out in the temperature range of 850-925 ° C. For the samples under study, using a sand volumetric meter, the volume was determined and the swelling coefficient was calculated, the compressive strength was determined, and the type of structure, which depends on the average diameter of the prevailing pores, was analyzed. The dependence of the swelling coefficient of the investigated materials on the burdening composition and burning temperature has been established. To obtain porous materials with a swelling coefficient of 2.16-2.67 and uniform fine-porous structure (predominant pore size less than 0.5 mm), it is optimal to introduce converter slag into the composition of the masses in an amount of 10-15 wt%, and the recommended temperature range their burning 850-900 ° C. Analysis of the phase composition of the materials obtained indicates the presence of wollastonite as the main crystalline phase, which, due to the acicular structure of the crystals, has a reinforcing effect and contributes to an increase in strength characteristics. The developed porous glass-crystalline materials can be used as thermal insulation and aggregates in lightweight concrete.

Keywords*:* porous glass-crystalline materials, glass cullet, metallurgical slag, swelling coefficient, fine-porous structure**.**

© Я.І. Кольцова, 2021

Вступ. За приблизними оцінками в Україні накопичені мільйони тонн металовмісних відходів чорної та кольорової металургії, а також хімічної промисловості, гірничодобувного та енергетичного комплексів. При цьому їх обсяги продовжують зростати. Ці відходи займають величезні площі, забруднюючи токсичними сполуками ґрунт, водний та повітряний басейни. У той же час такі відходи представляють собою техногенні родовища цінної вторинної сировини та можуть забезпечити потреби промислового виробництва України [1]. Тому у сучасних умовах одним з найважливіших завдань є широке використання вторинних сировинних матеріалів.

Промисловість будівельних матеріалів - найбільший споживач природних ресурсів. Ця галузь щорічно видобуває і переробляє близько 3 млрд. тонн сировини: піску, глин, гіпсу, вапняків, гранітів, базальтів і багатьох інших осадових і вивержених порід і таким чином завдає шкоди навколишньому середовищу [1].

Нині на основі відходів різних галузей, підприємства будівельних матеріалів випускають вироби і матеріали належної якості, причому з меншими витратами на виробництво, ніж при використанні первинної сировини, оскільки виключаються витрати на видобуток, транспортування, обробку сировини. Промисловістю будівельних матеріалів накопичений позитивний досвід використання відходів, як сировини для виробництва ефективних будівельних матеріалів, які не поступаються за якістю виробам, отриманим при використанні первинної сировини [2-6].

Останнім часом при постійному збільшенні цін на енергоносії та зростанні темпів будівництва особливо гостро постає проблема теплоізоляції будинків та споруд. Тому перспективним напрямком є використання відходів металургійних виробництв для отримання теплоізоляційних пористих склокристалічних матеріалів (ПСКМ).

В попередніх роботах [7,8] нами було встановлено можливість використання доменних та мартенівських шлаків як газоутворюючих добавок для отримання ПСКМ. Метою ж даної роботи є дослідження можливості використання в якості газоутворювача іншого виду сталеплавильних шлаків, зокрема конверторного.

Сталеплавильні шлаки являють собою розплав оксидів, що утворюються при взаємодії з киснем домішок, які містяться в чавуні та металургійному брухті, компонентів феросплавів, шлакоутворюючих, що вносяться до сталеплавильної ванни для коригування складу, міксерного та доменного шлаку, що надходять з чавуном, а також від футерівки плавильних агрегатів [9].

Більше 60 % сталеплавильних шлаків складають шлаки мартенівського виробництва та понад 35% - конверторного.

Сталеплавильні шлаки характеризуються високим модулем основності, тому при їх охолодженні вони практично повністю кристалізуються та майже не містять скла. Ці шлаки не гранулюють, а зливають у відвали, де вони повільно охолоджуються [9].

Від мартенівських шлаків конверторні відрізняються підвищеним вмістом оксидів кальцію, магнію, заліза та більш високою основністю, а також мають менші коливання за складом та питомим виходом.

Вміст у конверторних шлаках сполук кальцію, а також оксиду змінної валентності MnO [10] дають можливість припустити перспективність його використання в якості газоутворюючої добавки [11].

Експериментальна частина. Для виготовлення дослідних пористих склокристалічних матеріалів використовували бій листового скла, а як газоутворювач – конверторний шлак металургійного підприємства ПАТ «ДМК», хімічний склад якого наведено в табл. 1.

З розмелених (до питомої поверхні 300 $м^2$/кг) сировинних матеріалів формували зразки циліндричної форми діаметром 24 мм та висотою 9-10 мм, які випалювали за температур 850, 875, 900 та 925 °С. Випал здійснювали за температурно-часовими режимами, що включали загрузку зразків у піч при температурі 600 °С, підйом її з середньою швидкістю 4-5 ^{0}С/хв. до максимальної, витримку при цій температурі протягом 1 год та охолодження разом з піччю.

Об’єм дослідних зразків визначали за допомогою пісочного об’ємометру. Для дослідних зразків розраховували коефіцієнт спучування (K_V) як відношення об’ємів матеріалів до та після випалу.

Також визначали тип структури зразків, який залежить від середнього розміру пор, що переважають. Дрібнопориста (Д) структура має середній розмір пор менше 0,5 мм; середньопориста (С) – 0,5–3,0 мм та крупнопориста (К) >3,0 мм.

Диференційно-термічний аналіз дослідних сумішей проводили на дериватографі Q1500-D системи Paulik, Paulik, Erdei. Рентгенофазовий аналіз одержаних композиційних матеріалів виконувади за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3 в Cu-Kα випромінюванні.

Таблиця 1 – Хімічний склад дослідного конверторного шлаку

Вміст оксидів, мас.%								
SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	FeO	MnO	K_2O	Na_2O
16,57	3,53	36,03	10,8	10,94	19,47	2,46	0,1	0,1

За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 1) було встановлено, що основними кристалічними фазами дослідного шлаку є двокальцієвий силікат ($2CaO·SiO_2$), мервиніт ($3CaO·MgO·2SiO_2$), вюстит (FeO), однокальцієвий ферит ($CaO·Fe_2O_3$) та кальцит ($CaCO_3$). На кривій диференціально-термічного аналізу проби конвертерного шлаку (рисунок 2) має місце ендоефект в температурному інтервалі 750-800 ^oC, який супроводжується втратою ваги в пробі – 5,77%, що може бути пов’язано з декарбонізацією кальциту.

Для отримання ПСКМ шлак до складу мас вводили в кількості від 2,5 до 30 мас.%, решта - склобій.

Залежність коефіцієнту спучування дослідних зразків після випалу за різних температур від вмісту конвертерного шлаку наведено на рисунку 3, а характер розподілу пор в зразках - на рисунку 4.

Як видно з рисунку 3 найбільший коефіцієнт спучування 2,67 мають зразки із вмістом 15 мас.% шлаку, випалені за температури 900 ^oC. Взагалі ж за всіх температур випалу спостерігається загальна тенденція поступового збільшення спучування зразків при вмісті в їх складі до 12,5-15 мас.% шлаку, а потім його зниження.

Необхідно відмітити, що зразки із вмістом 10-15% шлаку та випалені за температур 850-900 ^oC відрізняються рівномірною дрібнопористою структурою (розмір пор, що переважає, менше 0,5 мм) (рис. 4). Подальше ж підвищення температури не є доцільним через укрупнення пор в матеріалі.

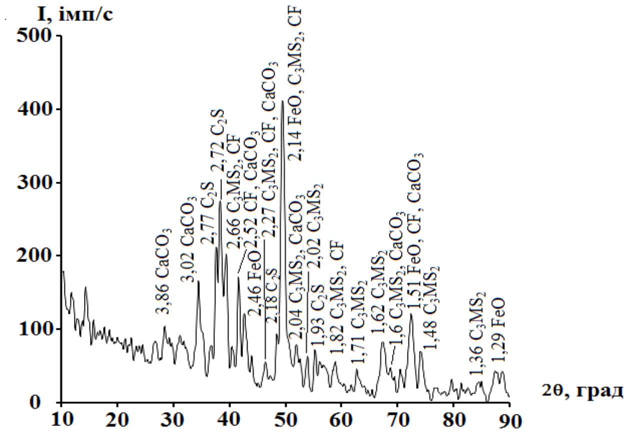


Рисунок 1 – Рентгенограма дослідної проби конверторного шлаку:
C_2S - $2CaO·SiO_2$ - двокальцієвий силікат;
C_3MS_2 - $3CaO·MgO·2SiO_2$ - мервиніт;
CF - $CaO·Fe_2O_3$ - однокальцієвий ферит; $CaCO_3$ - кальцит;
FeO - вюстит

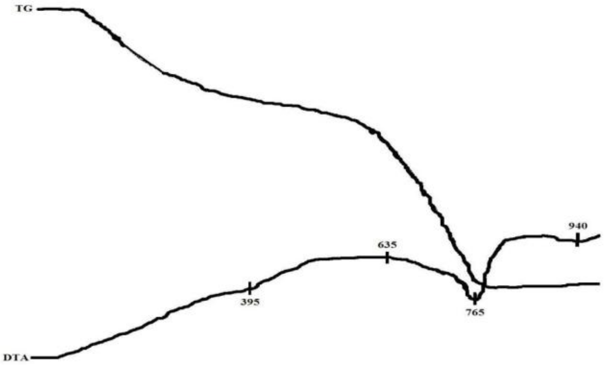


Рисунок 2 – Диференційно-термічний аналіз проби конверторного шлаку

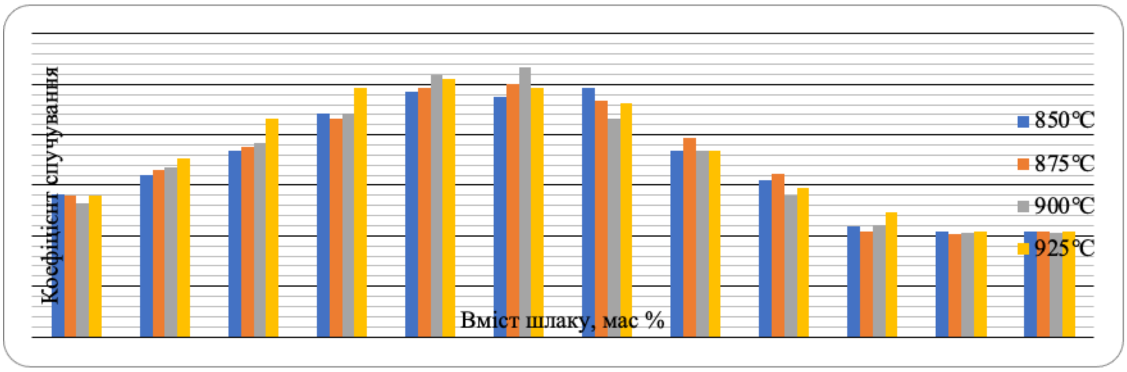
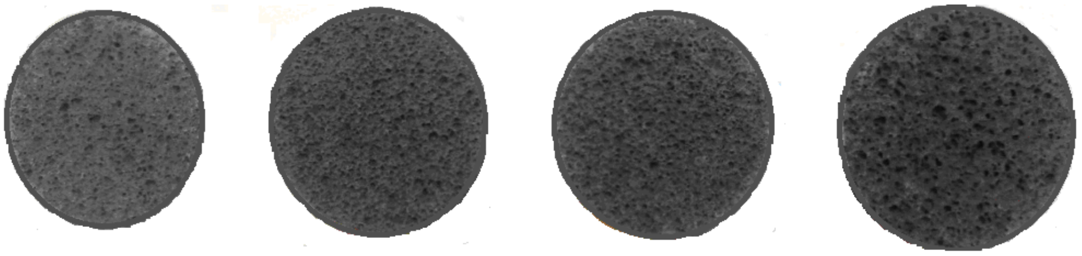


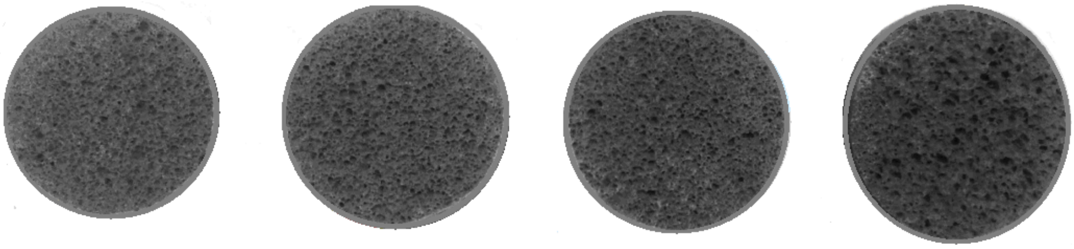
Рисунок 3 – Залежність коефіцієнту спучування дослідних зразків від вмісту конвертерного шлаку та температури випалу.



вміст шлаку, мас.%

10 12,5 15 17,5

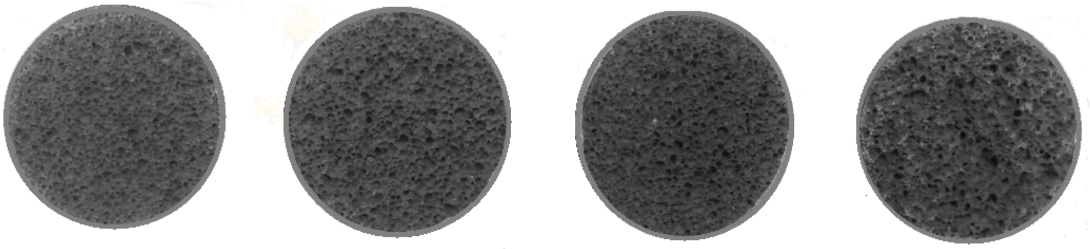
а



вміст шлаку, мас.%

10 12,5 15 17,5

б



вміст шлаку, мас.%

10 12,5 15 17,5

в

вміст шлаку, мас.%

10 12,5 15 17,5

г

Рисунок 4 – Характер розподілу пор в зразках з вмістом конвертерного шлаку після випалу за температури: *а* – 850 ºС ; *б* –875ºС; *в* – 900 ºС ; *г* – 925ºС.

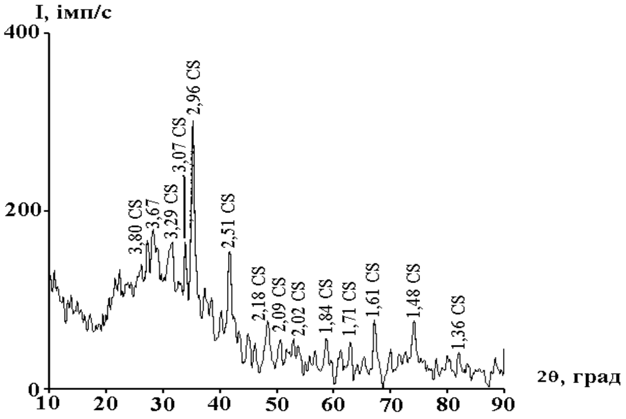


Рисунок 5 – Рентгенограма дослідного склокристалічного матеріалу із вмістом 10 % конверторного шлаку: CS - $CaO·SiO_2$ – воластоніт.

Аналіз фазового складу дослідного зразку з вмістом 12,5 % конверторного шлаку та випаленого за температури 900 °С (рисунок 5) вказує на присутність в якості основної кристалічної фази воластоніту, який завдяки голчастій структурі кристалів, що чинять армуючу дію, сприяє підвищенню міцностних характеристик ПСКМ [12]. Міцність на стиск такого склокристалічного матеріалу становить 9,5 МПа.

Висновки. Проведеними дослідженнями встановлено доцільність використання конвертерних шлаків в якості газоутворювачів при отриманні пористих склокристалічних матеріалів з коефіцієнтом спучування в межах 2,16 - 2,67. Для отримання матеріалів з рівномірною дрібнопористою структурою рекомендовано використовувати шлак в кількості 10 - 15 мас.%, а випал здійснювати за температури 850- 900 °С. Отримані склокристалічні матеріали характеризуються дрібнопористою (розмір пор, що переважає, менше 0,5 мм) структурою і міцністю на стиск 9,5 МПа за рахунок вмісту воластоніту та можуть використовуватися в якості як теплоізоляції, так і заповнювачів в легких бетонах.

Список літератури:

1. Зайцев В.А. Промышленная екология - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 512 с.
2. Щукина Л.П. Перспективы использования золошлаковых материалов для производства строительной теплоизоляционной керамики / Л.П. Щукина, Я.О. Галушка, А.С. Савенков, А.А. Хлопицкий // Вопросы химии и химической технологии. – 2020. – № 3 – С. 215-224.
3. Зайчук А.В. Исследование мартеновских шлаков как перспективного сырья для производства керамических пигментов. Изучение минералогического состава шлаков. Сообщение 2 / А.В. Зайчук., Я.И. Белый, Н.А. Минакова, Е.В. Шовкопляс, А.А. Пивоваров, Ю.А. Пивоваров // Металл и литье Украины – 2011. – №8. – С. 20–25.
4. Рыщенко М.И. Техногенные материалы и промышленные отходы как источник сырья для производства строительных материалов / М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, Г.В. Лисачук, Г.Н. Шабанова // Экология и промышленность. – 2013. – № 4. – С. 10– 16.
5. Павлушкина Т. К. Использование стекольного боя в производстве строительных материалов / Т. К. Павлушкина, Н. Г. Киселенко // Стекло и керамика. – 2011.– №5. –С.27-34.
6. Зайчук А.В. Черные керамические пигменты на основе мартеновского шлака / А. В. Зайчук, Я. И. Белый // Стекло и керамика. – 2012.–№3.– С.32-37.
7. Білий Я.І. Одержання пористих склокристалічних матеріалів з використанням бою скла та доменного шлаку / Я.І. Білий., Я.І. Кольцова, С.В. Нікітін // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 2. – С. 163-166.
8. Beliy Y. Production of porous glass-crystalline materials using different types of natural and recycled resources / Y. Beliy, Y. Koltsova, S. Nikitin // Journal of chemical technology and metallurgy. – 2013. – № 4 (48). – P. 396-406.
9. Панфилов М.И. Переработка шлаков / М.И. Панфилов, Я.Ш. Школьник, Н.В. Орининский - М.: Металлургия, 1987. - 238 с.
10. Рыщенко М.И. Утилизация металлургических шлаков в производстве стеновой керамики / М.И. Рыщенко, Л.А. Белостоцкая, Л.П. Щукина, Ю.Д. Трусова, Л.В. Павлова, Я.О. Галушка // Вісник національного технічного університету «ХПІ» Серія Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків. – 2017. - №2 (51). – С. 78-84.
11. Белый Я.И. Теплоизоляционные материалы на основе боя оконного стекла с добавкой легкоплавких глин и углекислого марганца / Я.И. Белый, Я.И. Кольцова, С.В. Никитин // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 6. – С. 114-117.
12. Koltsova Y. Research of the influence of the crystalline phase content on the structure and properties of porous glass- crystalline materials / Y. Koltsova., S. Nikitin // J. of chemical technology and metallurgy. – 2021. – №1(56) – P. 75-82.

References (transliterated)

1. Zaytsev V. A. Promyshlennaya ekologiya. – M.: Binom. Laboratoriya znaniy, 2012. – 512 p.
2. Shchukina L.P., Galushka YA.O., Savenkov A.S., Khlopitskiy A.A. Perspektivy ispol'zovaniya zoloshlakovykh materialov dlya

proizvodstva stroitel’noy teploizolyatsionnoy keramiki // Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii. – 2020. – № 3 – pp. 215-224.
3. Zaychuk A.V., Belyy YA.I., Minakova N.A., Shovkoplyas Ye.V., Pivovarov A.A., Pivovarov YU.A. Issledovaniye martenovskikh shlakov kak perspektivnogo syr’ya dlya proizvodstva keramicheskikh pigmentov. Izucheniye mineralogicheskogo sostava shlakov. Soobshcheniye 2 //Metall i lit’ye Ukrainy– 2011. – №8. – pp. 20–25.
4. Ryshchenko M.I., Fedorenko Ye.YU., Lisachuk G.V., Shabanova G.N. Tekhnogennyye materialy i promyshlennyye otkhody kak istochnik syr’ya dlya proizvodstva stroitel’nykh materialov // Ekologiya i promyshlennost’. – 2013. – № 4. – pp. 10– 16.
5. Pavlushkina T. K., Kisilenko N. G. Ispol’zovaniye stekol’nogo boya v proizvodstve stroitel’nykh materialov // Steklo i keramika. – 2011.– №5. –pp.27-34.
6. Zaychuk A. V., Belyy YA. I. Chernyye keramicheskiye pigmenty na osnove martenovskogo shlaka // Steklo i keramika. – 2012.– №3.– pp.32-37.
7. Bilyy YA.I., Kol tsova YA.I., Nikitin S.V. Oderzhannya porystykh sklokrystalichnykh materialiv z vykorystannyam boyu skla ta domennoho shlaku // Voprosy khymyy y khymycheskoy tekhnolohyy. – 2012. – № 2. – pp. 163-166.
8. Beliy Y., Koltsova Y., Nikitin S. Production of porous glass-crystalline materials using different types of natural and recycled resources // Journal of chemical technology and metallurgy. – 2013. – № 4 (48). – P. 396-406.
9. Panfilov M.I., Shkol’nik YA. SH., Orininskiy N. V. Pererabotka shlakov - M.: Metallurgiya, , 1987. - 238 с.
10. Ryshchenko M.Y., Belostotskaya L.A., Shchukyna L.P., Trusova YU.D., Pavlova L.V., Halushka YA.O. Utylyzatsyya metallurhycheskykh shlakov v proyzvodstve stenovoy keramyky // Visnyk natsional noho tekhnichnoho universytetu «KHPI» Seriya Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiya. – Kharkiv. – 2017. - №2 (51). – pp. 78-84.
11. Belyy YA.I., Kol’tsova YA.I., Nikitin S.V. Teploizolyatsionnyye materialy na osnove boya okonnogo stekla s dobavkoy legkoplavkikh glin i uglekislogo margantsa // Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii. – 2012. – № 6. – С. 114-117.
12. Koltsova Y., Nikitin S. Research of the influence of the crystalline phase content on the structure and properties of porous glass-crystalline materials // J. of chemical technology and metallurgy. – 2021. – №1(56) – P. 75-82.

Надійшла (received) 21.10.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Autors

Кольцова Ярослава Іванівна (***Кольцова Ярослава Ивановна, Koltsova Yaroslava Ivanovna)*** **–** кандидат технічних наук, доцент, Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», доцент кафедри хімічної технології кераміки, скла та будівельних матеріалів, тел. (050) 567-22-78; e-mail: kolyariv@ukr.net.

УДК 504.064.38; 504.064.37 doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.05

Є. В. ПИРОЖЕНКО, В. В. СЕБКО, В. М. БАБЕНКО

ІНДУКТИВНИЙ ПАРАМЕТРИЧНИЙ ВИХОРОСТРУМОВИЙ ПЕРЕТВОРЮВАЧ (ІПВП) ДЛЯ ВИМІРЮВАНЬ ЕЛЕКТРИЧНИХ ТА ТЕМПЕРАТУРНИХ ПАРАМЕТРІВ СТІЧНИХ ВОД ПИВОВАРНОГО ВИРОБНИЦТВА

Досліджено можливість застосування теорії роботи індуктивного параметричного вихорострумового перетворювача (ІПВП) стосовно вимірювань електричних та температурних параметрів зразка стічних вод кислого та лужного походження. Доведена необхідність розробки нових інформативних методів вимірювань фізико-хімічних параметрів стічних вод, за рахунок реалізації яких здійснюється вибір перспективного методу очищення. На основі диференціальної схеми включення двох параметричних перетворювачів: зі зразковою очищеною водою та перетворювачем, який містить пробницю зі зразком стічної води пивоварного виробництва, запропоновано диференціальний інформативний метод вимірювань електричних та температурних параметрів досліджуваної рідини, заснований на аналізі компонентів різницевого сигналу фазових кутів зсуву поміж виміряними електричними компонентами сигналів схеми включення. Наведено основні співвідношення, які описують роботу ІПВП з пробою рідини, що контролюється. Розглянуто схему включення диференціального ІПВП зі зразком рідини, який розташовано у скляній пробниці, диференціальна схема передбачає нагрівання зразка у процесі вимірювань задля імітації виробничих умов пивоварного виробництва. Наведено універсальні функції перетворення, які пов'язують компоненти сигналів ІПВП з питомою електричною провідністю $\chi_в$ та температурою t зразка стічних вод пивоварного підприємства, тобто залежність різницевого фазового сигналу $\Delta\varphi$ від узагальненого параметра А та залежність абсолютного прирощення питомої електричної провідності $\Delta\chi$ від температури t зразка стічних вод у досліджуваному температурному діапазоні.

Ключові слова: продукція пивоваріння, стічні води, засоби вимірювань, диференціальний параметричний перетворювач, індуктивні параметричні вихорострумові методи, різницевий сигнал, температурний діапазон, фазовий кут зсуву, зразкова проба, фізико-хімічні параметри, випробний зразок рідини.

Е. В. ПИРОЖЕНКО, В. В. СЕБКО, В. М. БАБЕНКО

ИНДУКТИВНЫЙ ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ВИХРЕТОКОВЫЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ (ИПВП) ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ СТОЧНЫХ ВОД ПИВОВАРЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Исследована возможность использования теории работы дифференциального индуктивного параметрического вихретокового преобразователя (ИПВП) для измерений электрических и температурных параметров образца сточных вод кислого и щелочного происхождения. Доказана необходимость разработки новых информативных методов измерений физико-химических параметров сточных вод, при реализации которых осуществляется выбор перспективного метода очистки. На основе дифференциальной схемы включения двух параметрических преобразователей: с образцовой очищенной водой и преобразователем, в котором размещается пробирка с образцом сточной воды пивоваренного производства, предложен дифференциальный информативный метод измерений электрических и температурных параметров исследуемой жидкости, который основан на анализе компонентов разностного сигнала фазовых углов сдвига между измеренными электрическими компонентами сигналов схемы включения. Приведены основные соотношения, которые описывают работу ИПВП с пробой контролируемой жидкости. Рассмотрена схема включения дифференциального ИПВП с образцом жидкости, который размещается в стеклянной пробирке, дифференциальная схема предусматривает нагрев образца в процессе измерений для имитации производственных условий пивоваренного производства. Приведены универсальные функции преобразования, которые связывают компоненты сигналов ИПВП с удельной электрической проводимостью $\chi_и$ и температурой t образца сточных вод предприятия пивоварения, то есть зависимость разностного фазового сигнала $\Delta\varphi$ от обобщенного параметра А и зависимость абсолютного приращения удельной электрической проводимости $\Delta\chi$ от температуры t образца сточных вод в исследуемом температурном диапазоне.

Ключевые слова: продукция пивоварения, сточные воды, средства измерений, дифференциальный параметрический преобразователь, разностный сигнал, температурный диапазон, фазовый угол сдвига, образцовая проба, физико-химические параметры, испытываемый образец жидкости.

E. V. PIROZHENKO, V. V. SEBKO, V. M. BABENKO

INDUCTIVE PARAMETRIC EDDY-CURRENT TRANSDUCER (IPEP) FOR MEASURING ELECTRICAL AND TEMPERATURE PARAMETERS OF WASTEWATER FROM BREWING PRODUCTION

The possibility of using the theory of operation of a differential inductive parametric eddy-current transducer (IPET) for measuring the electrical and temperature parameters of a sample of acidic and alkaline wastewater is investigated. The need for the development of new informative methods for

© Є. В. Пироженко, В. В. Себко, В. М. Бабенко, 2021

measuring the physicochemical parameters of wastewater is proved, in the realization of which a promising method of purification is selected. On the basis of a differential scheme for switching on two parametric converters: with exemplary purified water and a converter in which a test tube with a sample of waste water from a brewing production is placed, a differential informative method for measuring the electrical and temperature parameters of the liquid under study is proposed, which is based on the analysis of the components of the difference signal of phase shift angles measured electrical components of the switching circuit signals. The basic relationships that describe the operation of the IPET with the sample of the controlled liquid are given. The scheme of switching on differential IPET with a liquid sample, which is placed in a glass test tube, is considered; the differential scheme provides for heating the sample during measurements to simulate the production conditions of brewing production. Universal transformation functions are given that relate the components of the IPET signals with the specific electrical conductivity $\chi_{t.s.}$ and the temperature *t* of the wastewater sample from brewing production, that is, the dependence of the phase difference signal $\Delta\varphi$ on the generalized parameter A and the dependence of the absolute increment in the specific electrical conductivity $\Delta\chi$ on the temperature *t* of the wastewater sample, in the investigated temperature range.

Keywords: brewing products, waste water, measuring instruments, differential parametric transducer, differential signal, temperature range, phase shift angle, exemplary sample, physicochemical parameters, tested liquid sample.

На сьогодні, до найбільш розвинутих галузей сучасної промисловості слід віднести галузі харчових та переробних виробництв, які пов'язано з виготовленням пива, соків, сухих та кріплених він, виноматеріалів зі свіжим, концентрованим чи спиртованим суслом, слабоалкогольних напоїв, при цьому значних темпів в Україні досягає саме продукція пивоваріння. Для подальшого вибору перспективного методу очищення стічних вод міні-пивоварень, які скидаються у міську каналізацію, важливий теоретичний та практичний інтерес мають методи та засоби вимірювання фізико-хімічних параметрів стічних вод харчових виробництв [1-3]. Слід визначити, що особливу увагу дослідники приділяють тим методам та пристроям за допомогою яких є можливим отримати компоненти вихідного сигналу у вигляді електричних характеристик, які надають змогу щодо подальшого перетворення сигналів вимірювальних пристроїв у інформативні фізико-хімічні параметри зразків рідин для оцінювання стану стічних вод пивоварної галузі і подальшого очищення та скиду у штучні та відкриті водойми або у міську каналізацію у відповідності з нормативними документами. При цьому, основними показниками нормативних документів на стічні води харчових виробництв є температура t, питома електрична провідність χ, водневий показник pH, характеристики мінералізації ТДС і загальної жорсткості dGH, які корелюють з температурними та електричними параметрами [4-6]. Зокрема за рахунок застосування та розробки інформаційних методів, приладів та систем вимірювань виникає можливість щодо одночасного визначення наслідків відхилення характеристик стічних вод від вимог нормативних документів і санітарних інструкцій задля виконання заходів щодо очищення стічних вод.

Слід визначити, що на теперішній час, актуальними є дослідження можливості вимірювань фізико-хімічних параметрів стічних вод харчових виробництв індуктивними вихорострумовими перетворювачами [6-16]. Незважаючи на те, що для вимірювань фізико-хімічних параметрів рідинних середовищ індуктивні параметричні вихорострумові перетворювачі (ІПВП) не достатньо були розглянуті в існуючий літературі [15, 16], до основних переваг цих пристроїв слід віднести простоту функцій перетворення та схемних рішень, можливість автоматизації процесу вимірювань (готового продукту, напівфабрикату та проб стічних вод).

Причому, при розгляді існуючих вихорострумових методів та пристроїв, сучасні дослідники особливу увагу приділяють диференціальним перетворювачам та методам вимірювань фізико-хімічних характеристик досліджуваних об'єктів. Саме диференціальний метод під час вимірювань фізико-хімічних параметрів стічних вод, надає змогу застосовувати три рівняння, кожне з котрих залежить від характеристик зразка рідини, що контролюється, тобто у даному випадку від геометричних параметрів скляної трубки (діаметру *d* та довжини *l*), питомої електричної провідності зразка рідини χ та температури *t* [15, 16]. Слід визначити, що стосовно точності вимірювань характеристик рідинних зразків, застосування диференціальних методів також рекомендується у випадках відносної близькості отриманих результатів вимірювань параметрів випробного зразка та зразкової проби рідини. При існуючий наявності жорстких умов скидання стічних вод у каналізацію, штучні водойми та відкриті водойми господарського призначення, виникає необхідність контролю зразків стічних вод задля відповідності санітарним правилам і нормативним документам та внаслідок цього є необхідним забезпечення достатньо високої точності вимірювань інформативних параметрів зразків, які застосовують для експериментального порівняння.

Таким чином, виникає важлива наукова і практична проблема, яка полягає у дослідженнях особливостей застосування теорії роботи диференціальних індуктивних вихорострумових перетворювачів стосовно визначення фізико-хімічних параметрів стічних вод харчових виробництв, а саме виробництв безалкого-

льних напоїв, продукції пивоваріння та виноробної галузі, стічні води яких мають кисле або лужне походження.

Метою статті є визначення можливостей застосування теорії роботи диференціального ІПВП стосовно вимірювань електричних та температурних параметрів випробного зразка стічних вод міні-пивоварні.

Слід визначити, що параметричні перетворювачі вмикають в цифрові мости змінного струму з квадратурною та екстремальною рівновагою [6]. Проте труднощі, які пов'язано з вимірюванням фізико-хімічних параметрів рідин за допомогою зазначених параметричних перетворювачів ускладнювали їх застосування через те, що параметричні перетворювачі мали обмежені функціональні можливості і тому за допомогою відповідних методів на базі ІПВП, визначали один або два параметра металевих деталей обладнання приладобудування, машинобудування та енергетичного обладнання: найчастіш діаметр металевого виробу d або площу поперечного перерізу пластини S, відносну магнітну проникність μ_r та питомий електричний опір ρ циліндричних, трубчастих та пласких деталей, вузлів та конструкцій відповідного обладнання [6-14]. У роботі [15] розглянуто функції перетворення параметричного електромагнітного (вихорострумового) давача (ПЕД), призначеного задля вимірювань температури напівфабрикатів фруктових соків в процесі виготовлення продукції. Слід визначити, що метод розглянутий у роботі [15], має недоліки пов'язані з неточністю описання функцій перетворення, нехтування складовими рівняння теплового балансу ПЕД, також у роботі [15] не розглянуто компенсацію ефектів повітряного проміжку поміж зразком напівфабрикату та обмоткою ПЕД – все це призводить до виникнення суттєвих значень методичних похибок вимірювань характеристик напівфабрикату. У роботі [16], на основі нових універсальних функцій перетворення розроблено метод двопараметрового вимірювального контролю питомої електричної провідності χ_t та температури t зразка стоків продукції пивоваріння. Аналізуючи чисельні данні електропровідності χ_t, ТДС та РН при початковій температурі t_1 = 15°, визначено лужний характер пивних стоків міні-пивоварні, надано рекомендації стосовно застосування перспективного методу очищення стічних вод. Недоліками роботи [16], є досить складні алгоритми вимірювальних та розрахункових процедур при реалізації двопараметрового методу вимірювань на основі теплового трансформаторного вихорострумового перетворювача (ТТП), який містить дві обмотки призначені для вимірювань компонентів сигналів та задля створення магнітного потоку у зразку рідини, що контролюється, до недоліків слід також віднести складність апаратурних рішень, зокрема в схемі включення ТТП зі зразками рідин, які підлягають нагріванню у процесі контролю, передбачають терморегулятор за допомогою якого здійснюється управління досить інерційним гріючим пристроєм – всі ці обмеження призводять до зниження точності вимірювань фізико-хімічних характеристик зразків стічних вод.

Слід визначити, що під час реалізації диференціальних методів вимірювань електричних та температурних параметрів об'єктів, здійснюється уточнення результатів вимірювань, тобто враховують величину та знак методичної похибки вимірювань, що в свою чергу, призводить до суттєвого зниження загальної похибки вимірювань параметрів досліджуваних об'єктів і як наслідок до підвищення точності вимірювань [6]. Отже для підвищення точності вимірювань характеристик стічних вод пивоварного виробництва, у даній роботі враховують різницевий сигнал двох ІПВП: зі зразковою та випробною пробницею стічних вод. Принцип роботи ІПВП засновано на аналізі взаємодії компонентів сигналів індуктивної котушки з вихровими струмами у зразку рідини, параметри якої досліджуються [6-14]. У загальному випадку ІПВП включає до себе діелектричний каркас, на який за допомогою рядового укладення намотується робоча індуктивна обмотка. Довжина зразків дорівнює довжині обмотки ІПВП зі зразковою пробою рідини та випробним зразком стічних вод, тобто l_1 та l_2 [6-8]. ІПВП містять до себе універсальні індуктивні обмотки, які мають наступні суміщені апаратні функції: намагнечування зразкової проби та випробного зразка рідини, вимірювання компонентів сигналів перетворювачів, які пов'язані з фізико-хімічними характеристиками досліджуваних зразків рідин, нагрівання зразків рідин у процесі вимірювань фізико-хімічних характеристик (за рахунок умонтованих в ІПВП нагрівачів) для імітації виробничих умов виготовлення готової продукції. При цьому, під час вимірювань параметрів досліджуваних зразків стічних вод харчових виробництв питому електричну провідність χ та температуру t зразків визначають за допомогою застосування залежностей компонентів різницевого сигналу фазових кутів зсуву $\Delta\varphi$ (поміж опорним та корисним магнітними потоками для зразкової проби Φ_{01} і Φ_2 та відповідними магнітними потоками для випробного зразка Φ_{02} і Φ_{21}) від відповідних значень узагальненого параметра А, тобто $\Delta\varphi = f(A)$, а також за рахунок

застосування залежностей прирощення питомої електричної провідності $\Delta\chi$ від температури t, тобто $\Delta\chi = f(t)$.

Для отримання співвідношень, які описують алгоритми вимірювальних та розрахункових процедур призначених для вимірювань питомої електричної провідності χ та температури t зразків стічних вод, з урахуванням результатів робіт [7-10], потрібно застосувати многочлен Тейлора для досліджуваних функцій $\Delta\varphi = f(A)$ і $\Delta\chi = f(t)$. Таким чином, за експериментально знайденими значеннями компонентів різницевого сигналу фазових кутів зсуву $\Delta\varphi$, знаходять узагальнений параметр А, який пов'язано з приростами величин питомої електричної провідності χ та температури t. Роботу ІПВП, з урахуванням результатів наукових праць [6-16], можна описати наступною системою рівнянь:

$$\begin{aligned} \phi_З &= f(\chi, t, d) \\ \phi_В &= f(\chi, t, d), \\ \Delta\phi = \phi_З - \phi_В &= f(\Delta\chi, \Delta t, \Delta d), \end{aligned} \quad (1)$$

де $\varphi_з$ – фазовий кут зсуву поміж магнітними потоками Φ_{01} і Φ_2 на зразковій пробі; $\varphi_в$ – фазовий кут зсуву поміж магнітними потоками на випробному зразку, тобто Φ_{02} і Φ_{21}; $\Delta\varphi$ – досліджуваний фазовий різницевий сигнал.

Якщо обмежити розкладання лінійними за відносними прирощеннями складовими многочлену Тейлора [7, 8], отримаємо наступну систему рівнянь для визначення відносних прирощень питомої електричної провідності $\Delta\chi$ та температури t зразків стічних вод:

$$\frac{\Delta A}{A_З} = \frac{dA}{d\phi}\frac{\varphi_З}{A_З}\frac{\Delta\phi}{\varphi_З}, \quad (2)$$

$$\frac{\Delta\chi}{\chi_З} = \frac{d\chi}{dt}\frac{t_0}{\chi_З}\frac{\Delta t}{t_0},$$

де $\varphi_з$, $A_з$ – параметри пов'язані зі стандартним зразком рідини, які визначають у фіксованих робочих точках ($A = A_0$) та ($\varphi = \varphi_0$) на універсальних функціях перетворення; $\Delta A/A$, $\Delta\chi/\chi$ і $\Delta t/t_0$ – відносні прирощення, які обумовлено відмінностями характеристик параметрів випробного зразку від параметрів зразкової проби рідини; $dA/d\varphi$, $d\Delta\chi/dt$ – похідні універсальних функцій перетворення за відповідними аргументами функцій (які знаходять у робочих точках), де чутливість диференціального ІПВП до виміряних параметрів зразків стічних вод досягає найбільшого значення.

Взаємодію ІПВП у диференціальному варіанті, з урахуванням результатів робіт [6-14], можна представити у вигляді схеми, яка подана на рис. 1. Схема передбачає компенсацію ефектів повітряного проміжку під час дослідження зразкової проби та випробного зразка.

При цьому, здійснюється компенсація частини індуктивностей обмоток L_{01} та L_{02}, які обумовлені магнітними потокозчепленнями ψ_{01} і ψ_{02} у повітряному проміжку поміж зразковою пробою рідини і обмоткою ІПВП-1, а також здійснюється аналогічна компенсація індуктивностей обмоток L_1 та L_2, які обумовлені магнітними потокозчепленнями ψ_{02} і ψ_{21} у повітряному проміжку поміж випробним зразком та обмоткою ІПВП-2 (при чому, компенсація еквівалентна умовному переносу обмоток ІПВП-1 і ІПВП-2 безпосередньо на скляні трубки зі зразками рідин). Для проведення компенсації у схемі передбачено дві ємності Р-597 [7, 8], за допомогою яких здійснюється компенсація ефектів повітряного проміжку.

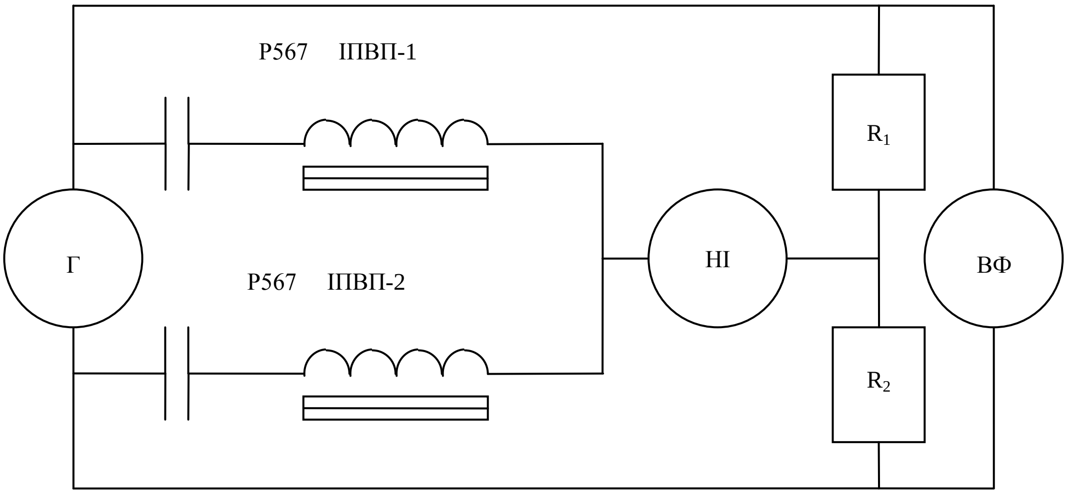


Рисунок 1 – Схема диференціального ІПВП для вимірювання електричних та температурних параметрів зразків стічних вод

Edited with the demo version of Infix Pro PDF Editor
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

Таким чином, в схемі застосовують два параметричних перетворювача ІПВП, які включено у диференціальному варіанті, змінний струм подається з генератора Г. В полі першого перетворювача ІПВП-1 розміщується зразкова проба рідини, а в полі другого ІПВП-2 випробний зразок, параметри якого підлягають вимірюванням. Схема також містить зразкові опори R_1 та R_2 задля досягнення зрівноваженого режиму роботи диференціального ІПВП. При цьому, якщо питома електрична провідність зразкової проби рідини є практично сумірною або близькою за питомою електричною провідністю зразка, що контролюється, струм за показом нуль-індикатора (НІ) є відсутнім. У випадку, якщо питома електрична провідність відрізняється (у нашому випадку, десь приблизно на десятковий порядок за рахунок наявності домішок), нуль-індикатор зафіксує наявність струму *I*. Якщо робота схеми здійснюється у зрівноваженому режимі (відповідна операція здійснюється за рахунок застосування R_1 та R_2), за допомогою вимірювача фазового кута зсуву ВФ визначають інформативний різницевий фазовий сигнал $\Delta\varphi$, після цього використовуючи універсальні функції перетворення $\Delta\varphi = f(A)$ і $\Delta\lambda = f(t)$ і, знаходять прирощення питомої електричної провідності $\Delta\chi/\chi$ та температури $\Delta t/t$ випробного зразка стічних вод.

Вираз для визначення питомої електричної провідності $\chi_\text{з}$ зразкової проби (при відомому значенні температури *t*, яка виміряна контрольними методами, наприклад, термопарою Хромель-Алюмель К-200-1 ТХА) та вираз для визначення питомої електричної провідності $\chi_\text{в}$ випробного зразка стічних вод, мають наступний вигляд:

$$\chi_\text{З} = \frac{d^2 \cdot \mu_0 \cdot \pi \cdot f}{2 \cdot A_1^2}, \tag{3}$$

$$\chi_\text{В} = \frac{d^2 \cdot \mu_0 \cdot \pi \cdot f}{2 \cdot A_2^2}, \tag{4}$$

де *f* – частота електромагнітних коливань диференціального ІПВП, μ_0 – магнітна проникність вакууму [17]; A_1 та A_2 – узагальнені параметри із магнітною складовою, які пов'язують компоненти сигналів перетворювачів з фізико-хімічними характеристиками зразків рідин.

Для різницевого сигналу двох параметричних перетворювачів $\Delta\varphi$, абсолютне значення питомої електричної провідності χ зразка стічних вод знаходять за формулою:

$$\chi_t = \chi_\text{З} \cdot \left(1 + \frac{\Delta\chi_\text{В}}{\chi_\text{З}}\right), \tag{5}$$

де $\Delta\chi_\text{в}/\chi_\text{з}$ – відносне прирощення питомої електричної провідності зразка χ, яке визначають за результатами вимірювань різницевого фазового сигналу диференціального ІПВП.

З урахуванням виразу (5), різницевий сигнал прирощення температури Δt визначають за формулою:

$$\chi_t = \chi_1 \left(1 + \alpha (t - t_0)\right), \tag{6}$$

або через фазовий різницевий сигнал ІПВП

$$t_\text{В} = \left(\frac{\Delta\phi}{\phi_\text{З}} - 1\right) \cdot \frac{1}{\alpha} + t_0, \tag{7}$$

де α – температурний коефіцієнт опору зразка (який знаходять експериментально за результатами вимірювань двох температур рідини [17]), t_0 – початкова температура.

Результати вимірювань прирощень та абсолютних значень електричних та температурних параметрів зразків стічних вод, визначені нормовані параметри диференціального перетворювача, які пов'язують виміряні компоненти сигналів з фізико-хімічними характеристиками зразків стічних вод, чисельні значення похибок вимірювань γ_χ і γ_t наведено у табл.1. Аналізуючи дані табл.1, слід визначити узгодження результатів вимірювань абсолютних значень питомої електричної провідності χ та температури *t* випробного зразка з результатами вимірювань контрольними методами (мостом постійного струму Р-3043 та термопарою Хромель-Алюмель К-200-1 ТХА або ртутним термометром, у спеціальній оправі із пластику з ціною поділки 0,2°).

У відповідності з аналізом даних наведених в табл.1 випливає, що реалізація диференціального індуктивного вихорострумового методу призводить до уточнення результатів вимірювань та як наслідок до суттєвого зниження загальної похибки вимірювань електричних та температурних параметрів зразків стічних вод.

Таким чином, реалізація запропонованого методу призводить до спрощення вимірювальних алгоритмів електричних та температурних параметрів зразків стічних вод, при відомих геометричних розмірах диференційних параметричних перетворювачів, відомих значеннях констант та отриманих результатів вимірювань компонентів різницевого фазового сигналу.

Таблиця 1 – Результати вимірювань фізико-хімічних параметрів зразка стічних вод диференціальним параметричним перетворювачем

A	t', °	φ	χ, Ом·м	t, °	ΔA/A	$\Delta t/t$	Δφ/ φ	Δχ/χ	χ'	γ_χ, %	γ_t, %
0,9930	18	–6,81	13,35	18,41	0,0133	0,0044	–0,0253	0,0171	13,03	2,46	2,28
1,0085	20	–6,97	13,59	20,29	0,0085	0,0015	–0,0234	0,0280	13,41	1,34	1,45
1,0247	22	–7,19	13,73	21,84	0,005	–0,0027	–0,0168	–0,0492	13,64	0,66	–0,73
1,0401	24	–7,40	14,62	24,22	0,0191	0,0083	–0,0075	0,0021	14,65	–0,20	–0,92
1,0543	26	–7,62	15,48	26,04	0,0138	0,0015	–0,0367	0,0013	15,40	–0,52	0,15
1,0694	28	–7,83	15,61	27,98	0,0085	–0,0004	–0,0261	–0,007	15,60	0,06	–0,07
1,0842	30	8,06	15,81	30,01	0,0039	0,0023	–0,0166	–0,001	15,80	0,06	0,03

Висновки

Результати, які наведено у даній статті, дозволяють визначити шляхи розв'язування важливої наукової і практичної проблеми, яка полягає у дослідженнях особливостей застосування теорії роботи диференціальних індуктивних вихорострумових перетворювачів стосовно визначення фізико-хімічних параметрів стічних вод харчових виробництв, а саме виробництв безалкогольних напоїв, продукції пивоваріння та виноробної галузі, стічні води яких мають кисле або лужне походження.

В рамках дослідження цієї проблеми запропоновано індуктивний вихорострумовий метод вимірювань питомої електричної провідності $\chi_в$ та температури t зразків стічних вод пивоварного виробництва, який засновано на попередньому визначенні компонентів фазового сигналу Δφ диференціального параметричного вихорострумового перетворювача ІПВП шляхом застосування нормованих параметрів, які пов'язують різницевий фазовий сигнал диференціального ІПВП з фізико-хімічними характеристиками зразків стічних вод.

За допомогою апаратурних прийомів, які полягають у нагріванні зразка та зі застосуванням компенсації впливу паразитного магнітного потоку, розроблено алгоритм вимірювальних і розрахункових процедур щодо сумісного визначення питомої електричної провідності $\chi_в$ та температури t зразків стічних вод пивоварного виробництва, при цьому параметри $\chi_в$ і t є інформативними при подальшому комплексному визначенні складу стічних вод у відповідності з нормативними документами.

Наукова новизна роботи полягає у дослідженнях теоретичних положень реалізації індуктивного багатопараметрового диференціального методу непрямих вимірювань фізико-хімічних параметрів стічних вод на основі попереднього визначення компонентів різницевого фазового сигналу диференціального ІПВП. Практичне значення роботи полягає в тому, що наведена методика визначення електричних і температурних параметрів зразків стічних вод надає змогу контролювати пов'язані з параметрами $\chi_в$ і t фізико-хімічні характеристики стічних вод кислого і лужного походження під час виконання відповідного технічного контролю на виході з заторного і сусловарного чану, а також після отримання готового продукту.

Перспективи подальших досліджень полягають в створенні автоматизованих комп'ютерних систем вимірювань фізико-хімічних характеристик стічних вод пивоварної галузі при реалізації нових інформативних методів на основі диференціальних занурювальних теплових перетворювачів.

Список літератури

1. European Commission, European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB). Reference Document on Best Available Techniques (BAT) in the Food, Drink and Milk Industries, Seville, EIPPCB, 2006.
2. DSTU ISO 14001: 2015. Environmental Management Systems. Vimogi, thengiveus a freerein." ISO 14001: 2015, IDT.
3. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (Text with EEA relevance). Official Journal of the European Union L 312 (2008) 3–30.
4. Кватернюк С.М., Петрук В.Г. Мультиспектральний екологічний контроль інтегральних параметрів забруднення водних об'єктів. Екологічні науки. Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління, Київ, 2018, №2 (21). С. 133–137.
5. Петрук В.Г., Васильківський І.В. Іщенко В.А Методи контролю дисперсних середовищ для екологічного моніторингу. Вісник Вінницького політехнічного інституту, Вінниця, 2003, № 6. С.192–195.
6. Маєвський С.М., Бабак В.П., Щербак Л.М. Основи побудови систем аналізу сигналів у неруйнівному контролі: навч. посіб. Київ: Либідь, 1993. 199 с.
7. Масалджийски М.Р., Пантелеев М.С., Сиренко Н.Н., Капустян А.А. Контроль магнитных и электрических параметров трубчатых изделий. Неразрушающие физические методы контроля: Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конф., Свердловск, 1990. С. 31–32.
8. Масалджийски Милко Роков. Электромагнитные многофунк-

циональные преобразователи систем автоматизации управления и контроля сортировкой изделий: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.13.05. Харків, 1993. 21 с.

9. Обшта А.Ф., Стащук М.Г., Горопацький В.Г. Моделювання впливу агресивних середовищ на електричне поле електропровідних тіл. Прикладні проблеми механіки і математики. Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстигала НАН України, Львів, 2004, № 2. С. 161–165.
10. Обшта А.Ф., Стащук М.Г., Горопацький В.Г. Математична модель оцінки взаємовпливу робочих середовищ, конструкцій та елементів давачів при фізико – хімічних вимірюваннях. Вісник Національного Університету "Львівська політехніка", Львів: 2004, № 522. С. 186–192.
11. Куц Ю.В., Редька М.О., Близнюк О.Д. Метод виявлення сигналів вихрострумового неруйнівного контролю на фоні шуму за кількістю нулів процесу. Метрологія, інформаційно-вимірювальні технології та системи МІВТС-2020: зб. тез доп. VII Міжнар. наук.-техн. конф, м. Харків, 18-19 лют. 2020 р. Харків, 2020. С. 71–72.
12. V. Arjun, B. Sasi, B. Purna, C. Rao, C.K. Mukhopadhyay, T. Jayakumar, Optimisation of pulsed eddy current probe for detection of sub-surface defects in stainless steel plates, Sensors and Actuators A: Physical 226 (2015) 69-75, DOI: https://doi.org/10.1016/j.sna.2015.02.018.
13. D. Zhou, J. Wang, Y. He, D. Chen, K. Li, Influence of metallic shields on pulsed eddy current sensor for ferromagnetic materials defect detection, Sensors and Actuators A: Physical 248 (2016) 162-167, DOI: https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.07.029.
14. Себко В.В., Сиренко Н.Н., Гора С.А., Чан Куанг Минь, Нгуен Минь Чау. Параметрический преобразователь для определения потерь мощности. Технічна електродинаміка, Київ: 1993, №4. С. 75–78.
15. Себко В.В., Бабенко В.М., Ойтугдиева Л.В., Иванченко Д.Д. Универсальные функции преобразования параметрического электромагнитного датчика (ПЭД), с пробой полуфабриката продукции при изготовлении фруктового сока. Розвиток науки в XXI столітті: Науково – інформаційний центр «Знання»: зб. статей за матеріалами міжнар. наук.-практ. конф. Ч.1, м. Харків, 2018. С. 52–58.
16. Pyrozhenko Ye.V., Sebko V.V., Zdorenko V.G., Zashchepkina N.M., Markina O.M. Informative testing method of beer sewage samples for mini-breweries. Journal of Materials Science and Engineering 1 (106) (2020) P. 28–41.
17. Яворський Б. М., Детлаф А. А., Лебедев А. К. Довідник з фізики для інженерів та студентів вищих навчальних закладів / Переклад з 8-го переробл. і випр. вид. – Тернопіль : Навчальна книга, 2007–1040 с.

References (transliterated)

1. European Commission, European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB). Reference Document on Best Available Techniques (BAT) in the Food, Drink and Milk Industries, Seville, EIPPCB, 2006.
2. DSTU ISO 14001: 2015. Environmental Management Systems. Vimogi, thengiveus a freerein." ISO 14001: 2015, IDT.
3. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (Text with EEA relevance). Official Journal of the European Union L 312 (2008) 3–30.
4. Kvaterniuk S.M., Petruk V.H. Multyspektralnyi ekolohichnyi kontrol intehralnykh parametriv zabrudnennia vodnykh obiektiv. Ekolohichni nauky. Derzhavna ekolohichna akademiia pisliady plomnoi osvity ta upravlinnia, Kyiv, 2018, №2 (21). S. 133–137.
5. Petruk V.H., Vasylkivskyi I.V. Ishchenko V.A Metody kontroliu dyspersnykh seredovyshch dlia ekolohichnoho monitorynhu. Visnyk Vinnytskoho politekhnichnoho instytutu, Vinnytsia, 2003, № 6. S.192–195.
6. Maievskyi S.M., Babak V.P., Shcherbak L.M. Osnovy pobudovy system analizu syhnaliv u neruinivnomu kontroli: navch. posib. Kyiv: Lybid, 1993. 199 s.
7. Masaldzhyisky M.R., Panteleev M.S., Syrenko N.N., Kapustian A.A. Kontrol mahnytnыkh y эlektrycheskykh parametrov trubchatыkh yzdelyi. Nerazrushaiushchye fyzycheskye metodы kontrolia: Tezysы dokladov Vsesoiuznoi nauchno-tekhnycheskoi konf., Sverdlovsk, 1990. S. 31–32.
8. Masaldzhyisky Mylko Rokov. Эlektromahnytnыe mnohofunktsyonalnыe preobrazovately system avtomatyzatsyy upravlenyia y kontrolia sortyrovkoi yzdelyi: avtoref. dys. kand. tekhn. nauk: 05.13.05. Kharkiv, 1993. 21 s.
9. Obshta A.F., Stashchuk M.H., Horopatskyi V.H. Modeliuvannia vplyvu ahresyvnykh seredovyshch na elektrychne pole elektroprovidnykh til. Prykladni problemy mekhaniky i matematyky. Instytut prykladnykh problem mekhaniky i matematyky im. Ya. S. Pidstyhala NAN Ukrainy, Lviv, 2004, № 2. S. 161–165.
10. Obshta A.F., Stashchuk M.H., Horopatskyi V.H. Matematychna model otsinky vzaiemovplyvu robochykh seredovyshch, konstruktsii ta elementiv davachiv pry fizyko – khimichnykh vymiriuvanniakh. Visnyk Natsionalnoho Universytetu "Lvivska politekhnika", Lviv: 2004, № 522. S. 186–192.
11. Kuts Yu.V., Redka M.O., Blyzniuk O.D. Metod vyiavlennia syhnaliv vykhrostrumovoho neruinivnoho kontroliu na foni shumu za kilkistiu nuliv protsesu. Metrolohiia, informatsiino-vymiriuvalni tekhnolohii ta systemy MIVTS-2020: zb. tez dop. VII Mizhnar. nauk.-tekhn. konf, m. Kharkiv, 18-19 liut. 2020 r. Kharkiv, 2020. S. 71–72.
12. V. Arjun, B. Sasi, B. Purna, C. Rao, C.K. Mukhopadhyay, T. Jayakumar, Optimisation of pulsed eddy current probe for detection of sub-surface defects in stainless steel plates, Sensors and Actuators A: Physical 226 (2015) 69-75, DOI: https://doi.org/10.1016/j.sna.2015.02.018.
13. D. Zhou, J. Wang, Y. He, D. Chen, K. Li, Influence of metallic shields on pulsed eddy current sensor for ferromagnetic materials defect detection, Sensors and Actuators A: Physical 248 (2016) 162-167, DOI: https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.07.029.
14. Sebko V.V., Syrenko N.N., Hora S.A., Chan Kuanh Myn, Nhuen Myn Chau. Parametrycheskyi preobrazovatel dlia opredelenyia poter moshchnosty. Tekhnichna elektrodynamika, Kyiv: 1993, №4. S. 75–78.
15. Sebko V.V., Babenko V.M., Oituhdyeva L.V., Yvanchenko D.D. Unyversalnыe funktsyy preobrazovanyia parametrycheskoho эlektromahnytnoho datchyka (PЭD), s proboi polufabrykata produktsyy pry yzghotovlenyy fruktovoho soka. Rozvytok nauky v KhKhI stolitti: Naukovo – informatsiinyi tsentr «Znannia»: zb. statei za materialamy mizhnar. nauk.-prakt. konf. Ch.1, m. Kharkiv, 2018. S. 52–58.
16. Pyrozhenko Ye.V., Sebko V.V., Zdorenko V.G., Zashchepkina N.M., Markina O.M. Informative testing method of beer sewage samples for mini-breweries. Journal of Materials Science and Engineering 1 (106) (2020) P. 28–41.
17. Yavorskyi B. M., Detlaf A. A., Lebedev A. K. Dovidnyk z fizyky dlia inzheneriv ta studentiv vyshchykh navchalnykh zakladiv / Pereklad z 8-ho pererobl. i vypr. vyd. – Ternopil : Navchalna knyha, 2007–1040 s.

Надійшла (recrived) 19.10.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Себко Вадим Вадимович (***Себко Валим Вадимович, Sebko Vadim Vadimovich***) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри «Хімічна техніка та промислова екологія» м. Харків, Україна, 61000 Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3561-6281; e-mail: vadim.sebko@gmail.com.

Бабенко Володимир Миколайович (***Бабенко Владимир Николаевич, Babenko Volodymyr Mykolaiovych***) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», ст. викладач кафедри «Хімічна техніка та промислова екологія» м. Харків, Україна, 61000 Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8429-9414; e-mail: vnniko19@gmail.com.

Пироженко Євгенія Володимирівна (***Пироженко Евгения Владимировна, Pyrozhenko Yevheniia Volodymyrivna***) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант м. Харків, Україна, 61000 Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6298-8670; e-mail: andreyperik@gmail.com.

УДК 541.123 : 546.175 : 546.65 doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.06

О.Г. ДРЮЧКО, Н.В. БУНЯКІНА, Б.О. КОРОБКО, О.В. ШЕФЕР, К.О. КИТАЙГОРА, І.О. ІВАНИЦЬКА

ПОШУК СПОСОБІВ КЕРОВАНОГО МОДИФІКУВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВУЗЛІВ АДАПТИВНИХ СИСТЕМ ОЧИЩЕННЯ ПОВІТРЯ

Узагальнено важливі для практичного використання відомості про лужні координаційні нітрати рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи – прекурсори перспективних сучасних багатофункціональних матеріалів – щодо умов їх утворення й існування, природи хімічного зв'язку, складу, будови, форми координаційних поліедрів Ln, типу координації ліганд, існування ізотипних рядів по стехіометрії складу, структурі, виявляємих характерних властивостей. Одержані дані (як первинна інформація) є основою для виявлення, ідентифікації, контролю фазового стану об'єктів перероблення у підготовчих стадіях, вибору критеріїв сумісності складових при формуванні одношарових і шаруватих наноструктурованих оксидних композитних систем лантаноїдів і перехідних елементів широкого призначення, з каталітичною і фотокаталітичною активністю, покриття здатного самоочищатися з гідрофільними властивостями; розроблення різних комбінованих способів їх активації та встановлення технологічно-функціональних залежностей; керованого модифікування властивостей одержуваних цільових продуктів. Для підвищення фотокаталітичної активності зразків покриттів на основі високодисперсного TiO_2 анатазної модифікації запропонована методологія хімічного модифікування центрів окиснення у їхньому поверхневому шарі з термоброленням у контакті з продуктами термолізу розплавів лужних координаційних нітратів лантаноїдів. Виявлена ефективна тестова фотокаталітична деструкція парів органічних субстратів на прикладі етанолу. Доведена дієва активація роботи функціональних вузлів у складі самоналаштовуючихся комплексів очищення повітря з використанням нових фотокаталітичноактивних трьох шарових перовскітоподобних оксидних матеріалів $M_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (M – Li, Na, K; Ln – La, Nd). Варіативність таких способів створення і модифікування характеристик поліфункціональних покриттів визначається кількістю й індивідуальними властивостями представників природніх рядів лантаноїдів, лужних металів періодичної системи, особливостями їх кооперативної поведінки у підготовчих технологічних стадіях, умовами і методами активації процесів формування, природою підкладки та іншими чинниками.

Ключові слова: лужні координаційні нітрати лантаноїдів, умови утворення, кристалічна будова сполук, характерні властивості, перетворення з фізичною активацією, модифікування характеристик композитних систем, адаптивні системи керування.

А.Г. ДРЮЧКО, Н.В. БУНЯКИНА, Б.О. КОРОБКО, А.В. ШЕФЕР, К.О. КИТАЙГОРА, И.А. ИВАНИЦКАЯ

ПОИСК СПОСОБОВ УПРАВЛЯЕМОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УЗЛОВ АДАПТИВНЫХ СИСТЕМ ОЧИЩЕНИЯ ВОЗДУХА

Обобщены важные для практического использования сведения о щелочных координационных нитратах редкоземельных элементов цериевой подгруппы - прекурсорах перспективных современных многофункциональных материалов - по условиям их образования и существования, природе химической связи, составу, строению, форме координационных полиэдров Ln, типу координации лиганд, существованию изотипних рядов по стехиометрии состава, структуры, виявляемых характерных свойствам. Полученные данные (как первичная информация) является основой для выявления, идентификации, контроля фазового состояния объектов переработки в подготовительных стадиях, выбора критериев совместимости составляющих при формировании однослойных и слоистых наноструктурированных оксидных композитных систем лантаноидов и переходных элементов широкого назначения, с каталитической и фотокаталитической активностью, покрытий способных самоочищаться с гидрофильными свойствами; разработки различных комбинированных способов их активации и выявления технологических функциональных зависимостей; управляемого модифицирования свойств получаемых целевых продуктов. Для повышения фотокаталитической активности образцов покрытий на основе высокодисперсного TiO_2 анатазной модификации предложена методология химического модифицирования центров окисления в их поверхностном слое с термообработкой в контакте с продуктами термолиза расплавов щелочных координационных нитратов лантаноидов. Обнаружена эффективная тестовая фотокаталитическая деструкция паров органических субстратов на примере этанола. Доказана действенная активация работы функциональных узлов в составе самонастраивающихся комплексов очищения воздуха с использованием новых фотокаталитически активних трех слойных перовскитоподобных оксидных материалов $M_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (M - Li, Na, K; Ln - La, Nd). Вариативность таких способов создания и модифицирования характеристик полифункциональных покрытий определяется количеством и индивидуальными свойствами представителей естественных рядов лантаноидов, щелочных металлов периодической системы, особенностями их кооперативного поведения в подготовительных технологических стадиях, условиями и методами активации процессов формирования, природой подложки и другими факторами.

Ключевые слова: щелочные координационные нитраты лантаноидов, условия образования, кристаллическое строение соединений, характерные свойства, преобразования с физической активацией, модифицирование характеристик композитных систем, адаптивные системы управления.

© О.Г. Дрючко, Н.В. Бунякіна, Б.О. Коробко, О.В. Шефер, К.О. Китайгора, І.О. Іваницька, 2021

O.G. DRYUCHKO, N.V. BUNYAKINA, B.O. KOROBKO, O.V. SCHEFER, K.O. KYTAIHORA, I.O. IVANYTSKA

SEARCH FOR WAYS OF CONTROLLED MODIFICATION OF CHARACTERISTICS OF FUNCTIONAL UNITS OF ADAPTIVE AIR PURIFICATION SYSTEMS

Information on alkaline coordination nitrates of rare-earth elements of the cerium subgroup - precursors of promising modern multifunctional materials - on the conditions of their formation and existence, the nature of the chemical bond, the composition, structure, shape of the Ln coordination polyhedra, the type of ligand coordination, and the existence of isotypic series in stoichiometry are generalized. composition, structure, characteristic properties. The data obtained (as primary information) is the basis for the detection, identification, and control of the phase state of processing objects in the preparatory stages, the choice of criteria for the compatibility of the components in the formation of single-layer and layered nanostructured oxide composite systems of lanthanides and transition elements for general purposes, with catalytic and photocatalytic activity, coatings self-cleaning with hydrophilic properties; development of various combined methods for their activation and identification of technological functional dependencies; controlled modification of the properties of the obtained target products. To increase the photocatalytic activity of coating samples based on highly dispersed anatase TiO_2, a methodology for chemical modification of oxidation centers in their surface layer with heat treatment in contact with thermolysis products of alkaline coordination lanthanide nitrate melts is proposed. An effective test photocatalytic destruction of organic substrates vapors has been discovered using ethanol as an example.Effective activation of the functioning of functional units in the composition of self-adjusting air purification complexes using new photocatalytically active three-layer perovskite-like oxide materials $M_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (M - Li, Na, K; Ln - La, Nd) has been proven. The variability of such methods for creating and modifying the characteristics of polyfunctional coatings is determined by the number and individual properties of representatives of the natural series of lanthanides, alkali metals of the periodic system, the peculiarities of their cooperative behavior in the preparatory technological stages, conditions and methods of activation of formation processes, the nature of the substrate, and other factors.

Keywords: alkaline coordination lanthanide nitrates, formation conditions, crystal structure of compounds, characteristic properties, transformations with physical activation, modification of the characteristics of composite systems, adaptive control systems.

Вступ. Нині продовжується пошук методів і комплексних технологій по створенню нових й удосконаленню існуючих регламентів одержання багатофункціональних оксидних матеріалів перехідних і рідкісноземельних елементів зі структурою дефектного перовскіта, граната із відтворюваними властивостями низькотемпературними методами «м'якої хімії» та з використанням нітратних прекурсорів. Вони мають складну будову і у науковому й технологічному відношенні становлять собою непрості об'єкти, що інтенсивно досліджуються [1–9], в тому числі з участю авторів [див., 10, 11]. Тому сучасне матеріалознавство, яке базується на їх основі, потребує регламентних рішень 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 [2–13], 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; кріохімічний);

– самозайманні (гліцин-нітратний; метод Печіні; целюлозна (тканинна, паперова) технологія; піроліз полімерно-сольових плівок).

Вибір використання конкретного методу залежить від хімічної природи отримуваних сполук, розміру і морфологічних особливостей частинок продуктів синтезу, умов і способу формування останніх; матеріалу і стану поверхні, форми зразків, на які наноситься покриття; можливостей наявного технічного оснащення тощо. Ці методи використовують як незалежно один від одного, так і в комбінації.

Останнім часом діоксид титану привертає особливу увагу у зв'язку з новими унікальними перспективами його застосування у формі наноструктурованих матеріалів і нанокомпозитів з контрольованими морфологічними, фізико-хімічними та оптичними властивостями. TiO_2, який володіє високою хімічною і термічною стабільністю, а також домішковими рівнями в електронній структурі матеріалу, створюваними за рахунок заданого типу легування, є унікальним для побудови на його основі нових ефективних функціональних матеріалів, що застосовуються у фотокаталізі і фотовольтаїці, сенсориці, каталізі, для рідин-

ної хроматографії та інших сферах.

Суть фотокаталітичних властивостей TiO_2 полягає в тому, що в об'ємі напівпровідникової частинки під впливом електромагнітного випромінювання генеруються електрон – діркові пари, які при виході на поверхню частинки TiO_2 вступають в окислювально-відновні реакції з адсорбованими молекулами. Для діоксиду титану процес такий:

$$(Ox_1)_{ads} + (Red_1)_{ads} \frac{TiO_2}{hv > E_g} \rightarrow Ox_2 + Red_2$$

У цьому випадку частина електронів і дірок може здійснити рекомбінацію в масі або на поверхні TiO_2. Для ефективного перебігу фотокаталітичних процесів необхідно, щоб окислювально-відновлювальні реакції за участю пари електрон-дірка були ефективнішими, ніж процеси рекомбінації.

Добре відомі переваги використання такого фотокаталітичного способу очищення: 1) можливість окислити практично будь-які органічні речовини і також ряд неорганічних, таких як CO, H_2S, HCN, NH_3, NO_x та ін.; 2) метод працює при кімнатній температурі і атмосферному тиску; 3) можна окислювати навіть невеликі концентрації забруднювачів, очищення від яких іншими методами є економічно невигідним; 4) для реалізації методу фотокаталітичного очищення не потрібні додаткові реагенти, тому що окислювачем є кисень повітря.

Однак для фотокаталітичного способу очищення повітря відомі і ряд недоліків, таких як: 1) порівняно невелика швидкість очищення; 2) необхідність використання джерел ультрафіолетового світла в разі, коли фотокаталізатором є діоксид титану; 3) низька адсорбційна здатність більшості простих фотокаталізаторів; 4) можливість утворення проміжних продуктів при окисленні великих концентрацій забруднювачів. Тому розробка нових фотокаталітичних систем, які долали б зазначені недоліки, є предметом нагального ряду сучасних досліджень.

При створенні й тепловому обробленні матеріалів на основі діоксиду титану потрібно враховувати можливість виникнення поверхневих і об'ємних дефектів кристалічної решітки TiO_2 (в наслідок існування різноманіття фаз в інтервалі співвідношень O / Ti < 2 на фазовій діаграмі системи Ti – O [14]) та виявлення їх значного впливу на фотохімічні властивості і фотоіндуковану гідрофільну здатність продуктів синтезу [15].

Наявні відомості щодо стану й можливих напрямів удосконалення технологій створення таких матеріалів, чинні вимоги до їх стабільності й відтворюваності властивостей, розширення сфер їх використання [1–15], прояв високої активності малозакристалізованими частками структурних компонентів, сформованими термолізом розчинника [16], нові відомості [17] щодо реакційної здатності й перетворення шаруватих перовськітоподібних оксидів, стабілізації фотокаталітично- і сенсорноактивної кристалічної модифікації анатаза за рахунок іонів NO_3^-, допірування Ln_2O_3 [18, 19], при одержанні TiO_2 із розчинів [20] ініціювали продовження нашого дослідження за цією тематикою. Сьогодні з'ясовуються способи управління технічними параметрами цільових продуктів через вибір складу, умов синтезу та способу оброблення.

Одним із найбільш перспективних класів складних оксидних матеріалів рідкісноземельних елементів і титану є наноструктуровані шаруваті перовскітоподібні сполуки і тверді розчини на їхній основі. Залежно від складу і структури, вони мають широкий спектр фізико-хімічних властивостей. Представлені в даній роботі перовскітоподібні шаруваті титанати належать гомологічному ряду $(Me, Ln)_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$, де Ln – La–Nd, Me – Li–Cs, n – число наношарів перовскіта (фаз Руддлесден-Поппера; з товщиною одного шару приблизно 0,5 нм). Відповідно, $MeLnTiO_4$ у своїй структурі містить один наношар перовскіту, $Me_2Ln_2Ti_3O_{10}$ – три. Перовскітоподібні наношаруваті титанати були одержані і досліджені авторами робіт [21–24]. Рисунок 1 демонструє розширену елементарну комірку для $Me_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln – La, Nd; Me – Li, K) [23] та $Na_2Ln_2Ti_3O_{10}$ [24].

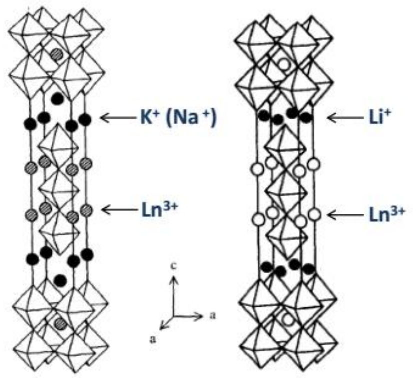


Рисунок 1 – Розширені елементарні комірки фаз Руддлесден-Поппера

Так оксиди $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ (як приклад) кристалізуються в тетрагональной структурі. Просторова група для даних сполук визначена як I4 / mmm. Товщина шаруватих оксидів даного типу характеризується трьома титан-кисневими октаедрами $[Nd_2Ti_3O_{10}]$, що чергуються між собою і

розділені катіонами лужних металів, в даному випадку катіонами калію, між шарами. Параметр решітки с (≈ 30Å) вказує на зміщення суміжних перовскітних шарів на ½. Катіон неодиму знаходиться в центрі перовскітної решітки і характеризується 12-координованим кисневим оточенням. Катіон лужного металу знаходиться у міжшаровому просторі і, як правило, 9-координований [24].

Шарувата структура, що складається з пластинчастих частинок, зберігається продуктом при витримуванні у вологому повітрі і підтверджена методом скануючої електронної мікроскопії [25]. Виявлена стабільність систем рекомендує їх як перспективні фотокаталізатори в умовах близьких до їх використання та є важливою для інших інноваційних сфер їх застосувань.

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

І практична реалізація за сучасними технологіями вже запропонованого варіанту композитного фотокаталізатора [26], структура гранул якого представлена трьома шарами: адсорбентом, діоксидом кремнію і фотокаталізатором - діоксидом титану анатазної модифікації, дозволить одночасно вирішити проблемні завдання: 1) ефективного адсорбування одночасно полярних і неполярних молекулярних речовин (наприклад, забруднювачів); 2) виключення впливу електропровідних властивостей сорбенту на рекомбінацію фотогенерованих електрон-діркових пар; 3) забезпечити повне поглинання падаючого світла саме частинками фотокаталізатора, а не адсорбенту; 4) виявлення фотокаталітичної активності під видимим світлом.

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

Для шаруватих перовскітоподібних сполук до таких процесів сучасні дослідники відносять, зокрема, іонний обмін [23], інтеркаляцію і деінтеркаляцію [26], різні процеси заміщення й конденсації [27], процеси розщеплення [28] і взаємні перетворення однієї структури на іншу [29] (наприклад, перехід із фаз Руддлесден-Поппера у фази Діона-Якобсона; перехід у межах одного типу фаз зі збільшенням або зменшенням числа шарів).

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

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

Мета та завдання дослідження. Провести дослідження кооперативних процесів взаємодії між структурними компонентами у системах нітратних попередників представників РЗЕ церієвої підгрупи і елементів ІА підгрупи періодичної системи (Li, Na, K) в умовах аналогічних до регламентних при створенні багатофункціональних оксидних матеріалів різного призначення з використанням фотокаталітично активного TiO_2 з метою формування достовірних уявлень і одержання об'єктивних знань про особливості перетворень і сукупну поведінку складових елементів у підготовчих стадіях перероблення технологічних об'єктів з тепловою активацією (25-1000 ^oC), необхідних для удосконалення й розроблення методологій і регламентів сучасних технологій їх виготовлення.

Для досягнення поставленої мети у роботі поетапно вирішувалися наступні завдання:

1) вивчення механізмів перетворень у системах координаційних нітратних прекурсорів РЗЕ і лужних металів у ході формування поліфункціональних фотокаталітично активних шаруватих оксидних матеріалів;

2) розроблення методології і виготовлення зразків фотокаталізаторів на основі TiO_2 анатазної модифікації і композицій зі структурою тришарового титанату $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ з їх двостадійним нанесенням і формуванням на структуровані металеві носії;

3) вивчення кінетичних закономірностей реакцій тестового фотокаталітичного окислення парів органічних речовин (на прикладі етанолу) в статичному реакторі;

4) встановлення технологічно-функціональних залежностей; керованого модифікування властивостей одержуваних цільових продуктів.

Методологія експерименту

Для оцінки можливості керування процесами багатостадійного формування складно-оксидних композицій з поліфункціональними властивостями й обгрунтування механізмів фазоутворення як модельні із використанням комплексу фізико-хімічних методів вивчені водно-сольові системи нітратів $MeNO_3$ – $Ln(NO_3)_3$ – H_2O, (Me – Li, Na, K; Ln – La-Sm) при 25–100 °C. Вибір складу об'єктів дослідження, температурні перерізи зумовлені рядом чинників.

По-перше, згідно роботам авторів [10, 11, 30] серед елементів рідкісноземельного ряду вищу комплексоутворюючу здатність виявляють представники церієвої підгрупи; серед них найбільші зміни складу, структури, властивостей їх сполук – елементи його середини, Pr і Nd (див. рис. 2).

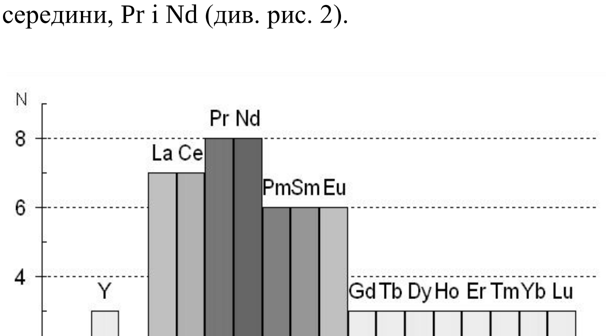


Рисунок 2 – Розподіл границь ізостехіометричності складу за рядами координаційних нітратів РЗЕ і ІА елементів [10, 11]

Вибрані компоненти систем задають технічні характеристики цільового продукту чи є модифікаторами його властивостей. А наявність великої кількості для використання потенціальних електронних аналогів (представників природних рядів рідкісноземельних, лужних елементів) зумовлює значну варіативність і широту діапазону модифікування їх характеристик. Температурні перерізи обумовлені областями існування кристалогідратних форм вихідних компонентів.

По-друге, за результатами досліджень авторів [31] трьох шарові калієві титанати $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln – La, Nd) вищевказаних складових елементів, одержані за керамічною технологією, у суспензійному вигляді у водно-спиртових розчинах під дією УФ випромінювання виявляють найвищу серед відомих видів шаруватих фаз фотокаталітичну активність по розкладанню H_2O і виділенню водню. Цей факт пов'язують з особливостями морфології їх частинок і здатністю оборотно інтеркалювати молекули води в міжшаровий простір, що може призводити як до збільшення ефективної питомої поверхні фотокаталізатора, так і сприяти просторовому розподілу центрів окиснення-відновлення.

Для з'ясування характеру хімічної взаємодії і фазових рівноваг у водно-сольових системах досліджуваних нітратів (прекурсорів багатокомпонентних оксидних поліфункціональних матеріалів) у повних концентраційних співвідношеннях в температурному діапазоні існування розчинів використаний метод добавок, описаний в [32, 33] і заснований на дослідженні розчинності як однієї з властивостей найбільш „чутливих“ до виявлення фазових перетворень у системах, що є одночасно параметром їхнього стану, і до того ж простими доступними нині експериментальними методами. Метод дозволяє знайти межі саморозвитку, до яких прямує у конкретних умовах в рівноважному стані ізольована система заданого складу.

Рівновага фаз досягалася протягом 2-3 діб. У якості вихідних солей використовували гідратовані і безводні нітрати вказаних елементів марки «ч.д.а».

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз, «залишків» проводили на вміст Ln^{3+} й азоту. Вміст Ln^{3+} визначали трилонометрично у присутності ксиленолового помаранчевого у якості індикатора (ацетатний буферний розчин, pH=5–6) [34]; азоту – методом відгонки [35]; іонів Me^+ – розрахунком по різниці, виходячи із загального вмісту нітратів і частково по сухому залишку.

Одержані дані для окремих іонів перераховувались на сольовий вміст і згідно принципу

відповідності наносились на діаграми розчинності. Графічне відображення складу твердих фаз, що утворюються у системі, проводили за Скрейнемакерсом [32, 33], підтвердження їх індивідуальності і охарактеризування – хімічним, кристалооптичним, рентгенофазовим, рентгеноструктурним, ІЧ-спектроскопічним, термографічним, іншими методами.

Кристалооптичні визначення сполук виконували імерсійним методом за допомогою мікроскопу МИН-8. Фазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН–3М (Cu K_α –випромінювання, Ni – фільтр) за методом «порошка». Дифрактограми розшифровували за картотекою PDF JCPDS. Термогравіометричний аналіз проводили на дериватографі Q–1500 D при температурах від 293 K до 1273 K у повітряному середовищі зі швидкістю нагрівання 10 град. / хв. та розробленому пристрої для ДТА.

На етапі дослідження фотокаталітичного окислення парів органічних субстратів для формування зразків композиційних фотокаталізаторів був використаний Titanium Oxide Micro Powder (TiO_2, Anatase, 1500 nm, 99,9 %) US Research Nanomaterials, Inc.

Для вивчення впливу сформованих зразків-фотокаталізаторів на кінетику утворення газоподібних інтермедіатів проведено дослідження фотокаталітичного окислення парів органічних речовин (на прикладі етанолу) статичним методом у розробленій герметизованій камері-контейнері, обладнаній змінними навісним тримачем зразків досліджуваних об’єктів, внутрішнім випарним дозатором і зовнішнім реактором для малих і залпових доз-ін’єкцій субстратів, вентилятором – перемішувачем внутрішнього газового середовища, додатковим внутрішнім нагрівником, датчиком вимірювання концентрації CO_2, навісними досліджуваними «пасивними» пластинами-адсорберами, системою освітлення.

Для вимірювання концентрації CO_2 в досліджуваному середовищі використаний портативний багатофункціональний електронний газоаналізатор AZ 7755 (AZ Instrument Corp., Тайвань), що дозволяє одночасне вимірювання температури, відносної вологи та має можливість приєднання до зовнішнього інтерфейсу.

У роботі в якості освітлювачів використані: люмінесцентна лампа низького тиску потужністю 8 Вт і бактерицидна лампа тієї ж потужності з довжиною хвилі 254 нм.

Результати дослідження та їх обговорення

Механізми перетворень у системах координаційних нітратних прекурсорів РЗЕ і лужних металів, що супроводжують формування поліфункціональних фотокаталітично активних шатуватих оксидних матеріалів. Узагальнені і важливі для практичного використання відомості про лужні координаційні нітрати рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи – прекурсори перспективних сучасних багатофункціональних матеріалів – щодо умов їх утворення й існування, природи хімічного зв’язку, складу, будови, типу координації лiганд, існування ізотипних рядів по стехіометрії складу, структурі, виявляємих властивостей систематизовані авторами в [10, 11] й у найбільш наочній формі наведені в табл. 1–4 та рис.3, 4. Вибір такої форми представлення даних 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.

Виявлені закономірності у характері поведінки структурних компонентів в рубідієвих, цезієвих нітратних системах La – Sm, в об’єктах на основі РЗЕ ітрієвої підгрупи (Y, Gd – Lu) вказують на можливість лише обмеженого чи спеціального застосування останніх попередників у досліджуваній сфері. На це існує ряд причин об’єктивного і економічного характеру. Такими є особливості електронної структури їх атомів, більш низький прояв хімічної активності і комплексоутворюючої здатності вказаних Ln^{3+} у порівнянні з елементами церієвої підгрупи, слабша дія розглядаємих впливаючих факторів на досліджувані процеси. Для з’ясування загальних закономірностей і побудови цілісної об’єктивної картини поведінки такого роду технологічних прекурсорів авторами проведено дослідження систем за природними рядами Y, La – Lu, Li – Cs. Аналіз результатів з комплексного вивчення приведено в попередніх роботах авторів [10, 11, 30, 36].

У потрійних РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів, які є невід’ємними компонентами більш складних багатокомпонентних систем, обмінні перетворення починаються з моменту розчинення складових у воді. З’ясовано, що Ln^{3+} церієвої підгрупи в досліджуваних умовах є активними комплексоутворювачами, утворюють аніонні координаційні сполуки з Me^+ усіх лужних металів, а їх стійкість і комплекс притаманних властивостейвиявляються сильнодіючими технологічними факторами, що суттєво впливають на характер перетворень в системах як на проміжних стадіях, так і на результати процесів в цілому.

Таблиця 1 – Ізотермічні концентраційні межі кристалізації лужних координаційних нітратів неодиму із розчинів водно-сольових систем $MeNO_3$ – $Nd(NO_3)_3$ – H_2O (Me – Li, Na, K)

Склад сполук	t, °C	Склади насичених розчинів, що відповідають перехідним і евтонічним точкам, мас. %		Характер розчинності
		$MeNO_3$	$Nd(NO_3)_3$	
$Li_3[Nd_2(NO_3)_9]·3H_2O$	65	19,32 13,95	59,61 65,63	інконгруентний
	100	24,03 9,68	54,68 72,51	конгруентний
$Na_2[Nd(NO_3)_5]·H_2O$	50	16,55 8,60	51,62 62,58	інконгруентний
	65	20,44 3,03	50,40 70,17	інконгруентний
	100	25,27 4,15	47,28 76,96	інконгруентний
$K_2[Nd(NO_3)_5 (H_2O)_2]$	50	27,26 21,34	51,62 54,91	інконгруентний
$K_3[Nd_2(NO_3)_9]·H_2O$	50	21,34 11,49	54,91 63,31	інконгруентний
	65	32,57 8,67	47,88 70,44	конгруентний
	100	40,15 3,39	45,02 76,44	конгруентний

Таблиця 2 – Рентгенографічні дані неодимових літієвих, натрієвих, калієвих координаційних нітратів

$Li_3[Nd_2(NO_3)_9]·3H_2O$				$Na_2[Nd(NO_3)_5]·H_2O$		$K_2[Nd(NO_3)_5 (H_2O)_2]$				$K_3[Nd_2(NO_3)_9]·H_2O$			
d, Å	I/I_0,%	d, Å	I/I_0, %	d, Å	I/I_0, %	d, Å	I/I_0, %	d, Å	I/I_0, %	d, Å	I/I_0, %	d, Å	I/I_0, %
8,36	30	2,013	19	7,84	63	5,42	66	2,056	24	9,48	85	2,281	21
7,64	77	1,979	19	7,54	47	5,27	90	1,993	27	7,74	92	2,249	69
6,68	13	1,944	28	7,07	73	4,94	45	1,947	26	7,65	32	2,189	54
6,00	38	1,931	26	5,18	27	4,11	72	1,777	11	5,36	39	2,108	68
5,75	79	1,855	15	4,23	100	3,88	15	–	–	5,27	40	2,082	37
5,42	98	1,778	15	3,80	57	3,80	42	–	–	4,94	30	2,058	15
5,26	74	1,726	28	3,15	23	3,66	12	–	–	4,76	46	2,012	49
4,76	51	1,708	34	3,09	67	3,53	42	–	–	4,49	87	1,909	21
4,64	100	–	–	3,02	86	3,35	38	–	–	4,26	27	1,837	27
4,35	43	–	–	2,629	20	3,18	13	–	–	4,06	100	1,757	19
4,19	47	–	–	2,391	17	3,05	73	–	–	3,89	40	1,729	16
3,94	51	–	–	2,346	17	2,873	17	–	–	3,78	22	1,714	18
3,90	40	–	–	2,307	8	2,843	33	–	–	3,73	39	–	–
3,56	26	–	–	2,234	13	2,783	14	–	–	3,36	19	–	–
3,32	19	–	–	2,178	27	2,750	17	–	–	3,27	26	–	–
3,22	47	–	–	1,979	13	2,724	40	–	–	3,18	55	–	–
2,978	34	–	–	–	–	2,664	14	–	–	3,07	16	–	–
2,772	19	–	–	–	–	2,639	19	–	–	3,04	17	–	–
2,617	28	–	–	–	–	2,594	100	–	–	2,844	20	–	–
2,545	43	–	–	–	–	2,463	37	–	–	2,755	12	–	–
2,385	21	–	–	–	–	2,392	19	–	–	2,730	18	–	–
2,328	17	–	–	–	–	2,374	44	–	–	2,647	55	–	–
2,305	23	–	–	–	–	2,314	15	–	–	2,592	16	–	–
2,226	19	–	–	–	–	2,235	25	–	–	2,508	87	–	–
2,135	49	–	–	–	–	2,188	10	–	–	2,468	78	–	–
2,111	43	–	–	–	–	2,099	21	–	–	2,349	32	–	–

Примітка: d, Å - міжплощинні відстані; I / I_0,% - відносна інтенсивність рефлексів.

Одержані відомості дозволяють моделювати поведінку структурних компонентів на підготовчих стадіях формування сучасних поліфункціональних фотокаталітичноактивних матеріалів за інноваційними технологічними регламентами з використанням нітратних РЗЕ-вмісних прекурсорів.

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 перетворень, дифузійними особливостями, теплоємністю, в'язкістю, природою перетворень на границях утворюваних гетеро фаз, використанням застосованих принципів і способів їх активації та іншими конкретними чинниками. А виявлені процеси комплексоутворення у водних розчинах нітратів сприяють гомогенізації систем структурних компонентів на молекулярному рівні при комплексному чи комбінованому переробленні.

Аналіз одержаних даних вказує на протікання в системах у найближчому оточенні Ln^{3+}-комплексоутворювача конкуруючих процесів заміщення молекул води на нітрат-іони. Ступінь повноти заміщення залежить від природи Ln^{3+}, присутніх Me^{+}, властивостей електронно-донорних атомів кисню і просторової будови лігандів, концентрації аніонів, кількості розчинника. Виявлено значний вплив на ці процеси температурного фактору. Спостерігаються відмінності у комплексоутворюючій здатності елементів церієвої і ітрієвої підгруп, Y, а також серед РЗЕ у середині першої підгрупи. Одержані результати вказують на постадійність процесів комплексоутворення. Наявність певних значень температури початку виділення у тверду фазу комплексних сполук – на існування енергетичного бар'єру і необхідності деякої енергії активації для здійснення таких перетворень. При утворенні нітратних комплексів у великій мірі виконуються вимоги симетрії і планарний малий розмірами ліганд NO_3^- є «зручним» для утворення високосиметричного оточення іона Ln^{3+}. Для лантаноїдів характерна схильність утворювати три типи координації NO_3^- -лігандів. Це веде до утворення, як ізольованих комплексів, так і їх полімеризацію у двоядерні, ланцюжки, каркаси.

Всі встановлені координаційні сполуки були синтезовані в монокристалічному вигляді і охарактеризовані комплексом фізико-хімічних методів. В таблиці 2 приведені рентгено-дифракційні характерні параметри новоутворюваних фаз для можливості їх ідентифікації та виявлення в ході перероблення.

Авторами роботи проведено кристалохімічний аналіз сполук лужних рідкісноземельних нітратів, який базується на результатах власних досліджень [37, 11], так і на літературних даних [38]. Особливу увагу звернено на будову координаційних поліедрів Ln, яка багато в чому визначає основні властивості відповідних сполук. Аналізуючи форму, симетрію й інші властивості поліедрів (див. табл. 3), ми отримуємо можливість наблизитися до розуміння індивідуальних особливостей РЗЕ.

Таблиця 3 – Координаційні поліедри Ln-атомів в лужних рідкісноземельних нітратах

Сполука	D_1	D_2	D_3	К. Ч.	Тип поліедра, його симетрія
$Li_3[La_2(NO_3)_9]{\cdot}3H_2O$		2,66 2,65	2,66 2,65	12 12	Ік $4L_33L_2$ Ік L_33L_2
$Li_3[Nd_2(NO_3)_9]{\cdot}3H_2O$		2,61 2,60	2,61 2,60	12 12	Ік $4L_33L_2$ Ік L_33L_2
$Na_2[Nd(NO_3)_5]{\cdot}H_2O$		2,62 2,61 2,61	2,62 2,61 2,61	12 12 12	Ік L_33L_2 Ік L_33L_2 Ік L_33L_2
$K_2[La(NO_3)_5 (H_2O)_2]$	2,70	2,68	2,68	12	Ік L_2
$K_2[Nd(NO_3)_5 (H_2O)_2]$	2,62	2,61	2,61	12	Ік L_2
$K_3[Pr_2(NO_3)_9]$		2,63	2,63	12	Ік L_33L_2
$K_3[Nd_2(NO_3)_9]$		2,61	2,61	12	Ік L_33L_2
$(NH_4)_2[La(NO_3)_5 (H_2O)_2]{\cdot}H_2O$ $(NH_4)_2[La(NO_3)_5 (H_2O)_2]{\cdot}2H_2O$	2,54 2,59	2,70 2,70	2,67 2,68	12 12	Ік L_35L_2 Ік L_35L_2
$(NH_4)_2[Pr(NO_3)_5 (H_2O)_2]{\cdot}2H_2O$	2,54	2,66	2,64	12	Ік L_35L_2

Якщо D_1, D_2, D_3 – середня відстань (Å) ‹Ln–O $_{H2O}$›, ‹Ln–O $_{NO3}$›, ‹Ln–O›; Ік – ікосаедр

Дані про середні відстані Ln – O в рідкісноземельних нітратах лужних катіонів, обговорювані в роботі, добре узгоджуються з очікуваною тенденцією до зменшення відстаней Ln – O відповідно до лантаноїдного стиснення і до збільшення цих відстаней зі збільшенням координаційного числа для фіксованого іону РЗЕ. Відстані Ln – O (H_2O), як правило, відносяться до числа найбільш коротких контактів у поліедрах. Цей факт можна пояснити виходячи з наявності конкуруючих взаємодій зі зв'язками типу Ln – O (NO_3^-). Координаційні поліедри складені, як правило, атомами кисню бідентатно координованих нітратогруп,

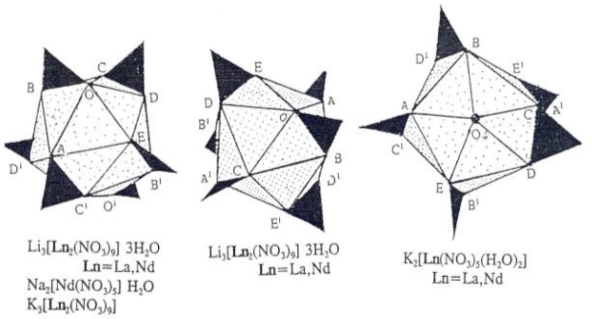
рідше в поєднанні з атомами кисню молекул води. У всіх розглянутих сполуках координаційні числа представників лантаноїдів церієвої підгрупи 12.

При узагальненні структурних даних лужних координаційних нітратів РЗЕ звертає на себе увагу надзвичайно обмежений асортимент координаційних поліедрів для таких високих КЧ РЗЕ. На рис. 3 приведено загальний вигляд виявлених типів ікосаедрів, що зустрічаються в структурах досліджуваних сполук. У випадках, коли вода не входить до складу координаційної сфери атома Ln, поліедри побудовані абсолютно однаково (рис. 3, а). Їх еквівалентність полягає в тому, що укорочені ребра О–О (загальні з NO_3^-–лігандами) займають одні й ті самі положення. Виняток становлять по одному з 2 незалежних поліедрів Ln у двох ізоструктурних сполуках $Li_3[Ln_2(NO_3)_9]·3H_2O$ (Ln – La, Nd) (рис. 3, б).

Якщо ж координаційне насичення відбувається за участю молекул води, форма 12-вершинників дещо змінюється. Топологічно це все той же ікосаедр. Однак розподіл вкорочених ребер у цьому випадку інший (рис. 3, в).

Аналіз розглянутих нами Ln-поліедрів дає підставу відзначити тенденцію РЗЕ в даному класі сполук до організації симетричного координаційного оточення. У ряді випадків, незважаючи на те, що іони Ln^{3+} розташовуються у загальних позиціях, їх координаційні поліедри володіють принаймні однією некристалографічною віссю симетрії 2 (див. табл. 3).

Приведені нижче дані з термографічного вивчення літієвих, натрієвих, калієвих координаційних нітратів рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи (рис. 4, табл. 4) з'ясовують характер і закономірності теплових перетворень цих сполук в температурному діапазоні 25–1000 °С, встановлюють їхню термостійкість, інтервали існування, стадійність процесів, фазоутворення в залежності від складу, вмісту, природи складових компонентів, способу упаковки координаційних поліедрів у просторову побудову, умов і способу оброблення тощо.



а б в

Рисунок 3 – Схематичне зображення та загальний вигляд Ln-ікосаедрів, виявлених у структурах літієвих, натрієвих, калієвих координаційних нітратів РЗЕ церієвої підгрупи

Це дає можливість прогнозувати поведінку застосованих потенціальних попередників в реальних технологічних системах в аналогічних умовах. Для порівняння й аналізу там же приводяться відомості про малі стабільність і термостійкість калієвих координаційних нітратів Y, Gd – Lu складу $K[Ln(NO_3)_4(H_2O)_2]$, що обумовлює обмеження в застосуванні такого виду прекурсорів у технологічних перетвореннях з метою модифікування властивостей цільових продуктів.

Схема постадійних процесів заміщення H_2O на NO_3^- – групи в координаційній сфері Ln^{3+} у водних розчинах при 25–100 °С

Т,К ↑ Концентрація NO_3^- ↑

а) елементів церієвої підгрупи
Ln – La – Sm

$[Ln(NO_3)_6]^{3-}$
12* + 0** КЧ=12

$[Ln(NO_3)_5(H_2O)_2]^{2-}$
12* + 2** КЧ=12

$[Ln(NO_3)_3(H_2O)_4]2H_2O$
6* + 4** КЧ=10,11

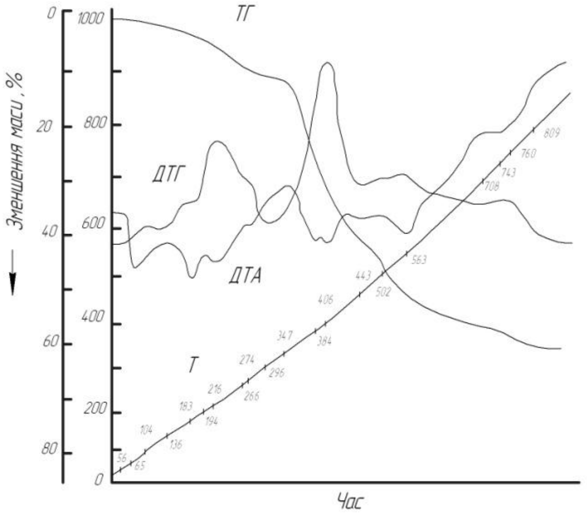
б) елементів ітрієвої підгрупи
Ln – Y , Ln – Y

$[Ln(NO_3)_4(H_2O)_2]^{-}$
8* + 2** КЧ=10

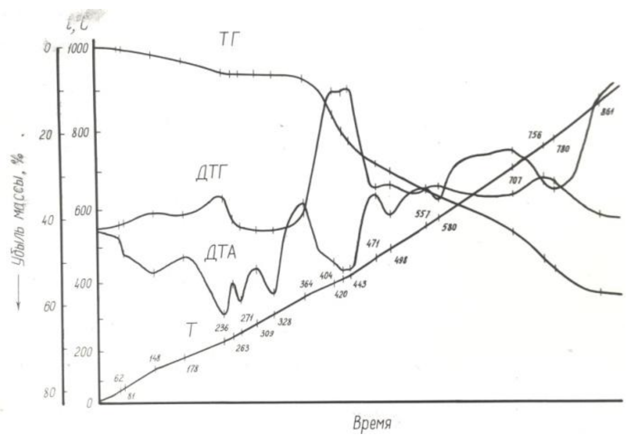
$[Ln(NO_3)_3(H_2O)_4]nH_2O$ n = 1,2
6* + 4** КЧ=10

Примітка: *,** – число зв'язків $Ln^{3+} - O$, відповідно з ONO_2 і з OH_2;

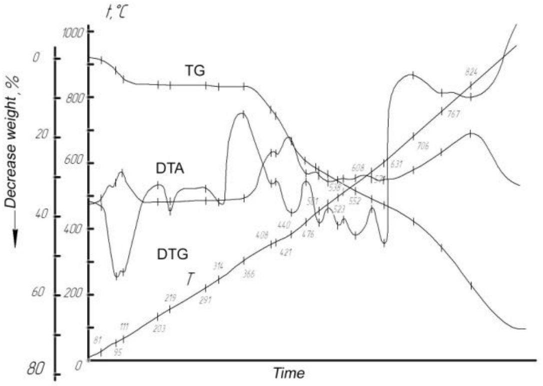
КЧ – координаційне число центрального іона Ln^{3+} – комплексоутворювача



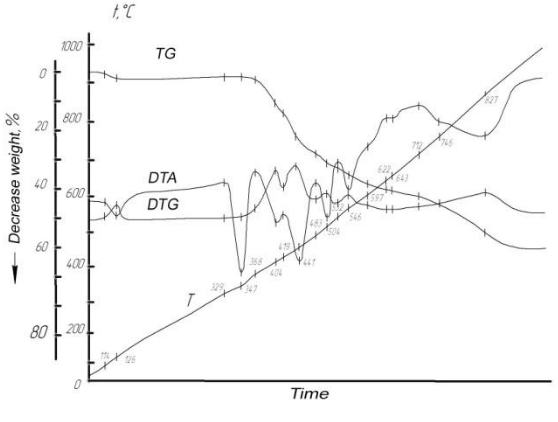
а)



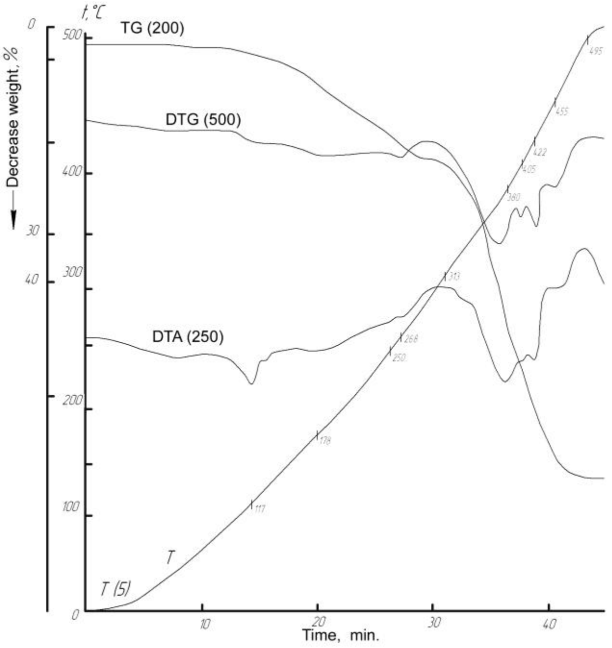
б)



в)



г)



д)

Рисунок 4 – Дериватограми:

а) – $Li_3[Nd_2(NO_3)_9]\cdot 3H_2O$; б) – $Na_2[Nd(NO_3)_5]\cdot H_2O$; в) – $K_2[Nd(NO_3)_5(H_2O)_2]$;
г) – $K_3[Nd_2(NO_3)_9]\cdot H_2O$; д) – $K[Yb(NO_3)_4(H_2O)_2]$ (Ln – Y, Gd–Lu)

Т – температурна крива; ДТА – диференціальна температурна крива; ТГ – термогравіметрична крива;
ДТГ – диференціальна термогравіметрична крива

Таблиця 4 – Значення температури виявлених ефектів під час термічної обробки представників встановлених груп лужних координаційних нітратів РЗЕ

Сполука; просторова група кристалів	Представники	Температурний інтервал формування, °C	Характер розчинності	Зневоднення	Плавлення у кристалізаційній воді	Поліморфні переходи	Плавлення безводної форми	Склад продуктів перетворення при 980°C
$Li_3[Ln_2(NO_3)_9]·3H_2O$ кубіч.; $P2_13$	La –Sm	65-100	конгр.	65 183 216	183	—	274	$LiLnO_2$
$Na_2[Ln(NO_3)_5]·H_2O$ монокл.; $P2_1/a$	La –Sm	50-100	конгр.	81 148 236	—	271	328	$NaLnO_2$
$K_2[Ln(NO_3)_5\ (H_2O)_2]$ ромбіч.; Fdd2	La – Nd	50-100	інконгр.	95,111	95	219	314	$KLnO_2$, Ln_2O_3
$K_3[Ln_2(NO_3)_9]·H_2O$ кубіч.; $P4_332$	La –Sm	50	конгр.	126	—	—	347	Ln_2O_3
$K[Ln(NO_3)_4(H_2O)_2]$ приміт. ромбіч.; $P2_1cn$	Y, Gd - Lu	50-100	конгр.	138, 172	138	—	—	Ln_2O_3

Встановлено, що координаційні числа Ln^{3+} церієвої підгрупи – 12, виявлені у низькотемпературних асоційованих формах, зберігаються незмінними аж до утворення стійких високотемпературних багатокомпонентних оксидних фаз $MeLnO_2$, $Me_2Ln_2Ti_3O_{10}$. Це вказує на доцільність використання лужних координаційних нітратних РЗЕ-вмісних прекурсорів у подібних технологічних інноваційних рішеннях.

Вплив сформованих зразків-фотокаталізаторів (зі структурою тришарового титанату $Me_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Me–K; Ln–Nd) на кінетику окиснення парів органічних речовин (на прикладі етанолу)

Логічним практичним застосуванням й опробацією одержаного комплексу емпіричних знань про сумісну поведінку і властивості складових компонентів в досліджуваних системах було розроблення одного із можливих способів нанесення і формування композиційних фотокаталітично активних покриттів на структуровані металеві носії (для мінімізації внеску адсорбційної складової у загальний ефект комплексного перетворення) із дисперсій субмікронних розмірів анатазної фази TiO_2 і подібних частинок з модифікованими властивостями їхнього поверхневого шару та послідуючого проведення їхнього порівняльного тестового випробування на активність у процесах фотодеструкції парів органічних речовин (на прикладі етанолу) у повітряному середовищі під впливом УФ опромінення. Модифікування активності центрів окислення об'єктів здійснювали двох стадійним термооробленням зразків з роздільним етапуванням процесів: нанесенням і фіксуванням покриттів на основу із водно-суспензійних систем TiO_2 і розчинних нітратних прекурсорів Ln та лужних металів, взятих у заданих співвідношеннях; формуванням дифузійних потоків на міжфазних границях складових гетерогенних композиційних систем та регулюванням складу й умов переороблення розплавів нітратних прекурсорів (з метою створення сприятливих умов для асоціації титанатів з шаруватою структурою $Me_2Ln_2Ti_3O_{10}$). Такі композиційні системи являються кристалізаційно-конденсованими структурами тверднння.

(Вимоги до структурованих функціонально активних подібних покриттів, процедури їх підготовки та характеристики обговорюються в декількох оглядових статтях [39, 40]).

На підготовчих стадіях термооброблення вихідних водно-суспензійних систем із заправкою компонентного складу розчинних нітратних попередників у співвідношенні, що відповідає утворенню тришарового перовскітоподібного титанату $Me_2Nd_2Ti_3O_{10}$ (Me_2O $Nd_2O_3·3TiO_2$, Me – Li, Na, K; Ln – La-Nd) відбувається видалення розчинника із пересиченого дисперсійного середовища, і згідно з вивченою політермічною діаграмою розчинності [11] (перетворення в

області концентраційної конгруентності) поступове виділення зародків кристалів лужних координаційних нітратів Ln. Подальше нагрівання цих проміжних новоутворених фаз веде до їх плавлення і послідуючого розкладання з виділенням оксидів азоту і кисню.

В [41] встановлено, що перехід субмікронного порошку діоксиду титану з анатаза в рутил відбувається при 750–850 ^{0}C, а роль первинних елементів структури в таких дисперсних об’єктах грають частки порошку.

TiO_2 (анатаз) у досліджуваній багатокомпонентній гетерогенній системі веде себе хімічно індиферентно по відношенню до складових структурних компонентів до моменту зародження у продуктах термолізу розплаву нітратних координаційних прекурсорів слабко закристалізованих хімічно активних частинок подвійних оксидів $MeLnO_2$ ($Me_2O·Ln_2O_3$) [16]. При збільшенні енергії активації системи (t > 520 ^{o}C) і, відповідно, енергії теплового руху структурних елементів виникає можливість їх зближення на більш короткі відстані, проявляється зміцнення координаційного хімічного зв’язку між складовими катіонами відповідних металів і атомами кисневих аніонів з утворенням перовскіподібних [42], в тій чи іншій мірі, катіоновпорядкованих тришарових оксидних структур $Me_2Ln_2Ti_3O_{10}$ з набором притаманних їм властивостей.

В роботі дослідження фотокаталітичної активності синтезованих матеріалів проводили на прикладі тестової реакції окислення парів етанолу в статичному реакторі. Процес відбувається з утворенням в газовій фазі проміжного продукту – ацетальдегіду, який в кінцевому рахунку повністю окислюється до CO_2. Для сформованих композиційних фотокаталізаторів спостерігалося збільшення швидкості окислення субстрату в порівнянні з чистим TiO_2 (див. рис. 5). В результаті це призводило до зменшення часу видалення субстрату і інтермедіату з газової фази та зниження максимальної концентрації ацетальдегіду в останній.

Примітка. Тестове окислення субстратів парів органічних речовин (на прикладі етанолу) сформованими фотокаталізаторами здійснювали при опромінюванні бактерицидною лампою (254 нм, 8 Вт) статичним методом в лабораторній камері $V_{камери} = 40$ дм^3; при T = 292 K, відповідно: а) при введенні великої імітуючої дози C_2H_5OH 2 мл (*дослід I*) в присутності TiO_2 анатазної модифікації, нанесеного на структуровану нетканну основу та б) малих доз 0,1 мл (*дослід II*), 0,2 мл (*дослід III*) C_2H_5OH з наступним випаровуванням, в присутності функціонально-активної композиції $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, нанесеної на сталеві листи і зволожені H_2O. В досліді I покриття сформоване висушуванням нанесеної на структуровану неткану основу водної субмікронної дисперсії TiO_2 анатазної модифікації; в дослідах II, III композиційні покриття зі структурою $K_2Nd_2Ti_3O_4$ сформовані на листових сталевих носіях за двох стадійною процедурою нанесення і фіксування прекурсорів та наступним повільним нагріванням систем зі швидкістю 3-5 град. / хв. до 550°C і витримкою протягом 4 год.)

Швидкість окислення субстрату залежала від способу виготовлення покриття (див. рис. 6), природи застосованих модифікаторів властивостей, послідовності стадій і режимів оброблення, сумісності покриття і матеріала основи та характеру його підготовки, застосованого компонентного складу і вмісту просочувальних систем, способу введення в реактор оброблюваних субстратів. Для можливості порівняння активності розроблених фотокаталізаторів наважки маси TiO_2 у вихідних заправках водно-суспензійних систем зразків з чистим діоксидом титану і зразків з застосованими модифікованими композиціями брали однакові.

Катіоновпорядковані тришарові композиційні матеріали $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ за відповідних умов можуть виступати альтернативами TiO_2 анатазної модифікації, умовний питомий показник активності яких у 6,2 рази вищий у порівнянні з такою характеристикою діоксиду титану (рис. 5, табл. 5).

Одержані відомості дозволяють оптимізувати умови формування катіоновпорядкованих шаруватих титанатів; з’ясувати умови і виявити температурний діапазон застосування даного класу сполук. Отримані власні і літературні фізико-хімічні, термохімічні та структурні дані, а також результати їх інтерпретації є етапом розвитку експериментальної і теоретичної наукової бази даних про шаруваті сполуки і процеси з їх участю.

Таблиця 5 – Оцінювання умовної активності зразків фотокаталізаторів:
I зразок – на основі TiO_2 (анатаз) і II зразок – на основі композиції тришарового оксиду $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ у процесах розкладання етанолу (рис. 5, для ділянок з пропорційними трендами)

Катіоновпорядкований тришаровий $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$	TiO_2 (модифікація анатазу)
S=218 см^2	S=395 см^2
t = 18,8°C	t = 19,0°C
$\tau_\Sigma = 40$ хв.	$\tau_\Sigma = 128$ хв.
ΔCO_2 = 114 ppm	ΔCO_2 = 108 ppm
$v_{сер.} = 2{,}85$ ppm / хв.	$v_{сер.} = 0{,}84$ ppm / хв.
$v_{сер.\ акт.} = 13{,}1·10^{-3}$ ppm/см^2·хв.	$v_{сер.\ акт.} = 2{,}1·10^{-3}$ ppm / см^2·хв.

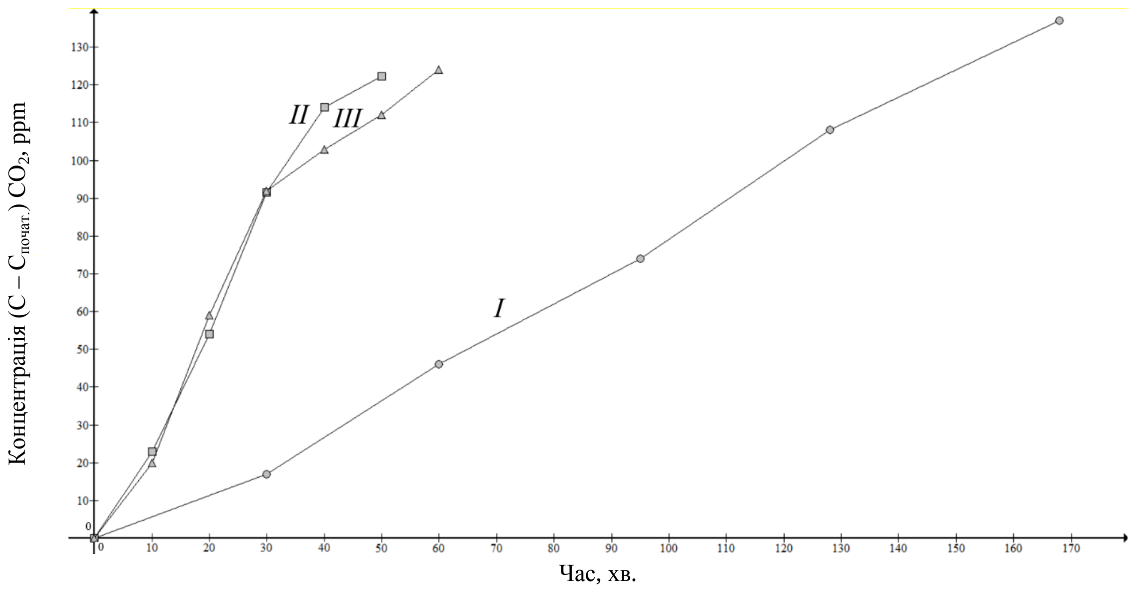


Рисунок 5 – Кінетика процесів окислення парів етанолу при ультрафіолетовому опроміненні фотокаталізаторів діоксину титану (анатаз) (I) і композицій (II, III), модифікованих структурою шаруватих перовскітоподібних оксидів $K_2Nd_2Ti_3O_4$

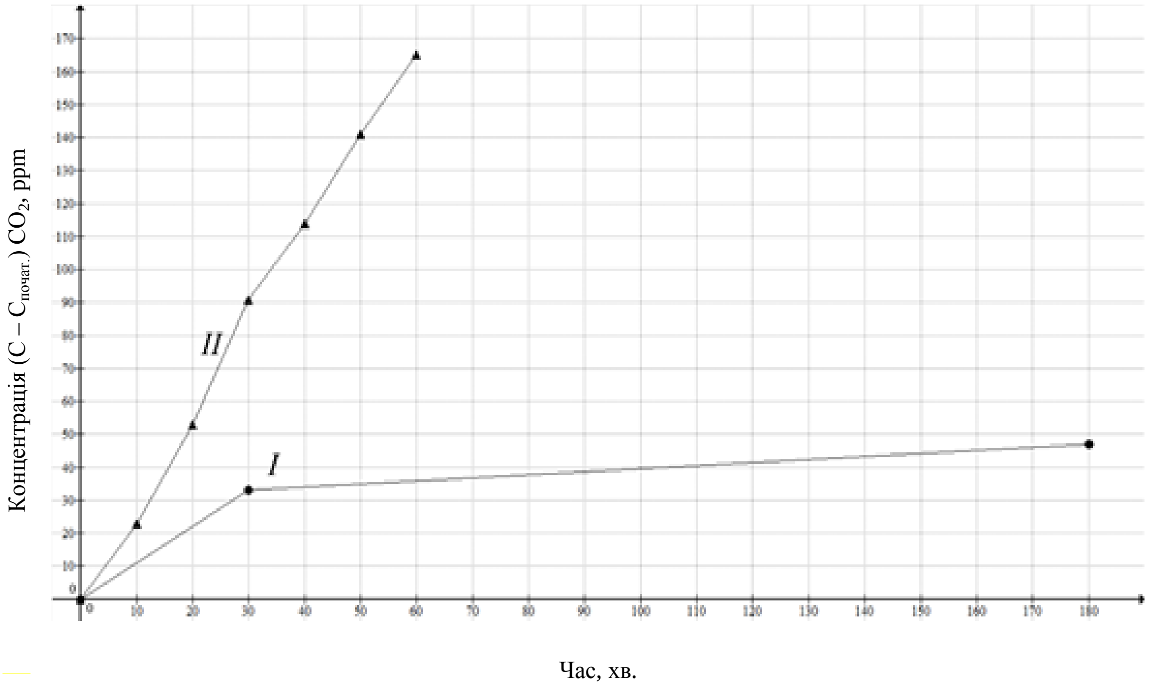


Рисунок 6 – Здатність зразків функціональних матеріалів розкладати органічні речовини (C_2H_5OH) під впливом опромінення бактерицидною лампою при різних способах оброблення їх фотокаталітично активного покриття
I зразок – $K_2Nd_2Ti_3O_4$ термічно сформований на сталевій основі S=218 см^2 при 370°C; *II зразок* – $K_2Nd_2Ti_3O_4$ (при 550°C). Поверхні злегка змочені H_2O. Однаковий спосіб введення дози – 0,1 мл 96% розчину етанолу випаровуванням

Досліджуваний клас шаруватих сполук є перспективною основою для створення функціональних матеріалів з унікальними властивостями, які визначаються двовимірним характером побудови міжшарового простору, спотворенням структури титан-кисневих октаедрів перовскітового шару і високою рухливістю катіонів лужних металів. Такі їх властивості можуть знайти своє застосування в інноваційних областях науки, техніки, енергетики, електроніки, екології (див. рис. 5, табл. 5).

Отримані авторами емпіричні дані з можливості запровадження активації способів очищення повітря

на основі нових фотокаталітично активних шаруватих перовскітоподобних оксидних матеріалів $M_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (M – Li, Na, K; Ln – La, Nd), створюваними методами «м’якої» хімії, результати власних попередніх напрацювань [див. 43] з моніторингу активності внеску CO_2 в повітряний простір реальних окремих приміщень складовими їх компонентами – людьми, адсорбуючими поверхнями споруд та інтер’єру, зонами з деструктивними процесами фотокаталітичного і термічного окислення легколетких органічних речовин, наявними рослинами, іншими стають необхідними передумовами для аудиту й розроблення адекватної моделі такого досліджуваємого об’єкту упраління, формулювання постановки технічного завдання на проектування й розроблення для нього адаптивної системи підтримування мікроклімату, програмного забезпечення з можливістю регулювання співвідношення припливно-рециркуцяційних повітряних потоків – адсорбційною і фотокаталітичною обробкою (як сонячним, так і штучним випромінюванням), тепловою дією комбінованих джерел енергії та з використанням композиційних TiO_2-вмісних матеріалів, їх модифікацій (як приклад, див. рис. 7); багатофункціональних комплексів з регенеруванням.

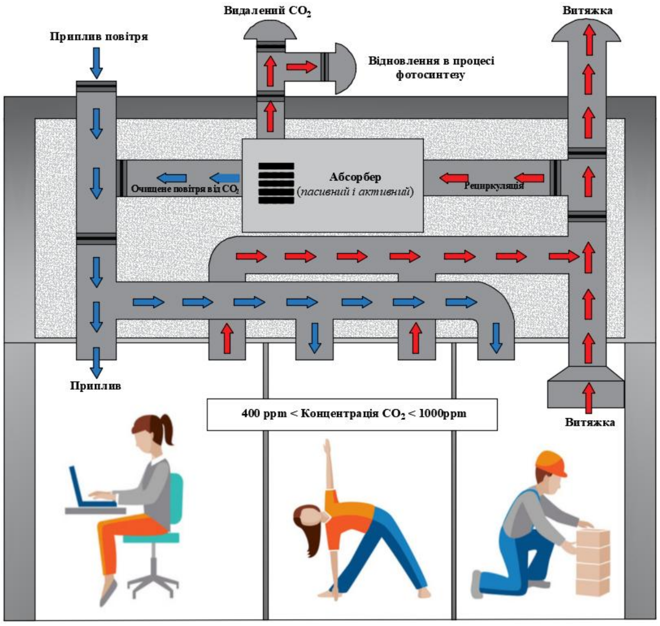


Рисунок 7 – Можлива схема побудови комплексної адаптивної системи повітропостачання з додатковим облаштуванням припливного і витяжного каналів відсікаючими клапанами, одночасним очищенням регенеративних повітряних потоків пасивними (активними) функціональними вузлами та запровадженням безперервних систем моніторингу й управління об’єктами

Одержані напрацювання відкривають напрями пошуку для створення сучасних систем виділення, очищення, регенерування, акумулювання, зберігання CO_2, його часткового чи повного відновлення; покращення їх технічних можливостей і характеристик з використанням інноваційних рішень. Можуть стати необхідним науковим фундаментом для інженерних узагальнень.

Висновки

1. Результати дослідження свідчать, що процеси одержання оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів різного призначення із використанням нітратів елементів різної електронної структури хімічним змішуванням вихідних компонентів при спільному виділенні продуктів із рідкої фази послідовним чи сумісним осадженням з наступним термообробленням відбуваються стадійно, через утворення низки проміжних фаз. Дані про їхній склад, вміст і поведінку в кожному конкретному випадку потребують попередніх системних емпіричних знань в повних концентраційних співвідношеннях у заданому температурному інтервалі.

2. Виявлено відмінності в поведінці структурних компонентів у системах лантаноїдів церієвої й ітрієвої підгруп, в їхньому характері взаємодії, стадійності, особливостях і закономірностях перебігу.

3. Одержані нові дані становлять основу для:

– пошуку способів збільшення активності Ln-форм;

– з’ясування природи послідовних термічних перетворень у нітратних РЗЕ-вмісних багатокомпонентних системах різних агрегатних станів у ході їхнього

термооброблення; умов утворення й існування, властивостей проміжних фаз; впливаючих факторів; можливих способів керування одержання цільового продукту;

– створення сучасних досконалих низькозатратних технологій формування функціональних матеріалів різного призначення із відтворюваними властивостями.

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. Zhang Q., Schmidt N., Lan J. et al. A facile method for the synthesis of the $Li_{0,3}La_{0,57}TiO_3$ solid state electrolyte. Chem. Com. 2014. Vol. 50. P. 5593–5596.
3. Гавриленко О.М., Пашкова О.В., Білоус А.Г. Кристалохімічні особливості та властивості Li+, {Na+, K+}-заміщених ніобатів лантану і структурою дефектного перовскіту. Укр. хим. журн. 2005. Т. 71, № 8. С. 73–77.
4. Фортальнова Е. А., Гавриленко О.Н., Белоус А.Г. и др. Литийпроводящие оксиды: синтез, структура, электропроводящие свойства. Рос. хим. журн. 2008. Т. LII, № 5. С. 43–51.
5. 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.
6. Белоус А.Г. Сложные оксиды металлов для сверхвысокочастотных и высокопроницаемых диэлектриков. Укр. хим. журн. 2008. Т. 74, № 1. С. 3–21.
7. 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.
8. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions. Chemistry of Materials. 2002. Vol. 14, no. 4. P. 1455–1471.
9. Родионов И.А., Силюков О.И., Зверева И.А. Исследование фотокаталитической активности слоистых оксидов $ALnTiO_4$ (A = Na, Li, H). Журнал общей химии. 2012. № 4. С. 548–555.
10. Дрючко О.Г., Стороженко Д.О., Бунякіна Н.В., Коробко Б.О. Фізико-хімічне охарактеризування координаційних нітратів РЗЕ і лужних металів – прекурсорів оксидних поліфункціональних матеріалів. *Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. 2018. № 39 (1315). С. 3–13. doi: 10.20998 / 2079-0821.2018.39.01.
11. Dryuchko O., Storozhenko D., Vigdorchik A., Bunyakina N., Ivanytska I., Kytaihora K., Khaniukov V. Features of transformations in REE-containing systems of nitrate precursors in preparatory processes of formation of multifunctional oxide materials. Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2019. Vol. 72(1). P. 199–214. doi:10.1080/15421406.2018.1542066
12. Pat. CN. 102382490A. Preparation and application of a hydrophilic self-cleaning coating with photocatalytic activity: Zhang Xianhong, Zhang Anji, Zhang Haiyin, Luo Jihe, Chen Lily. - Claimed. 30.08.2011; publ. 23.03.2012.
13. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. American Chemical Society. Chem. Rev. 2016. Vol. 116. P. 14493–14586.
14. Murray J., Wriedt H. The O− Ti (oxygen-titanium) system. Journal of Phase Equilibria. 1987. Vol. 8 (2). P. 148–165.
15. Fujishima A., Zhang X., Trykc D.A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. Surface Science Reports. 2008. Vol. 63(12). P. 515–582.
16. Кудренко Е.О., Шмытько И.М., Струкова Г.К. Структура прекурсоров сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термолиза растворителя. *Физика твердого тела*. 2008. Т. 50. Вып. 5. С. 924–930.
17. Родионов И. А., Зверева И.А. Фотокаталитическая активность слоистых перовскитоподобных оксидов в практически значимых химических реакциях. Усп. хим. 2016. Т. 85, № 3. С. 248–279; Russian Chem. Reviews. 2016. Т. 85, № 3. С. 248–279.
18. Lagaly G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*. 1986. Vol. 22, no. 1. P. 43–51.
19. Masato Machida, Kaori Miyazaki, Shigenori Matsushima and Masao Arai Photocatalytic properties of layered perovskite tantalates, $MLnTa_2O_7$ (M = Cs, Rb, Na, and H; Ln = La, Pr, Nd, and Sm). J. Mater. Chem. 2003. Vol.13. P. 1433–1437.
20. Gopalakrishnan J., Sivakumar T., Ramesha K. et al. Transformations of Ruddlesden-Popper oxides tonew layered perovskite oxides by metathesis reactions. Chem. Phys. 2000. Vol. 9. P. 6237-6241.
21. Schaak R. E., Mallouk T.E. $KLnTiO_4$ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy): A New Series of Ruddlesden–Popper Phases Synthesized by Ion-Exchange of $HLnTiO_4$. *J. Solid State Chem.* 2001. Vol. 161(2). P. 225–232.
22. Zhu W. J., Feng H.H., Hor P.H. Synthesis and characterization of layered titanium oxides $NaRTiO_4$ (R = La, Nd and Gd). *Mater. Res.* 1996. Bull. 31(1). P.107–111.
23. Richard M., Brohan L., TournouxM. Synthesis, characterization, and acid exchange of the layered perovskites $A_2Nd_2Ti_3O_{10}$ (A = Na, K). *J. Solid State Chem*. 1993. Vol. 112. P. 345–354.
24. Gopalakrishnan J., Bhat V. $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = potassium or rubidium; Ln = lanthanum or rare earth): a new series of layered perovskites exhibiting ion exchange. *Inorg. Chem*. 1987. Vol. 26(26). P. 4299–4301.
25. Utkina T., Chislov M., Silyukov O., Burovikhina A., Zvereva I. TG and DSCinvestigation of water intercalation and protonation processes in perovskite-like layered structure of titanate $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016. Vol. 125. P. 281–287.
26. Патент РФ № 2478413 C1 МПК B01D 21/06 B01J 21/08 B01J 21/18 B01J 23/38 B01D 53/86 C02F 1/30. Композитный фотокатализатор для очистки воды и воздуха / Д.В. Козлов, Д.С. Селищев, П.А. Колинько, Е.А. Козлова. – Заявл. 01.08.2011; Опубл. 10.04.2013, Бюл. 10. – 12 с.
27. Kato M., Kajita T., Hanakago R. et al. Searchfor new superconductors by the Liintercalation into layered perovskites. Phys. C Supercond. 2006. Vol. 445. P. 26–30.
28. Thangadurai V., Subbanna G.N., Gopalakrishnan J. $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd): a novel series of defective Ruddlesden-Popper phases formed by topotactic dehydration of $HLnTiO_4$. J. Chem. Commun. 1998. Vol. 7. P. 1299–1300.
29. Ranmohotti, K.G.S., Josepha, E., Choi, J. et al. Topochemical manipulation of perovskites: low-temperature reaction strategies for directing structure and properties. Adv. Mater. 2011. Vol. 23(4). P. 442–460.
30. Дрючко О.Г., Стороженко Д.О., Бунякіна Н.В., Коробко Б.О., Іваницька І.О., Пащенко А.М. Особливості перетворень в РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів у підготовчих процесах формування перовскітоподібних оксидних матеріалів. *Вісник національного технічного університету «ХПІ», серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. – Харків: НТУ «ХПІ». 2016. № 22(1194). С. 63–71.

31. Rodionov I.A., Silyukov O.I., Utkina T.D., Chislov M.V., Sokolova Yu.P. & Zvereva I.A. Photocatalytic properties and hydration of perovskite-type layered titanates $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = Li, Na, K; Ln = La, Nd). *Russian Journal of General Chemistry*. 2012. Vol. 82(7). P. 1191–1196.
32. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. *Основы физико-химического анализа.* Москва: Наука, 1976. 503 с.
33. Горощенко Я. Г. *Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем*. Киев: Наукова думка, 1978. 490 с.
34. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. *Руководство по аналитической химии редких элементов*. Москва: Химия, 1978. 432 с.
35. Крешков А.П. *Основы аналитической химии. Количественный анализ.* Москва: Химия, 1976, кн. 2. 480 с.
36. Storozhenko D.O., Dryuchko O.G., Bunyakina N.V., Ivanytska I.O. Phase Formation in REE-Containing Water-Salt Systems at the Preparatory Stages of the Multicomponent Oxide Functional Materials Formation. Innovations in Corrosion and Materials Science. 2015. Vol. 5. No. 2. P. 80–84.
37. Vigdorchik A.G., Malinovskiy Yu.A., Dryuchko A.G. et al. Nizko-temperaturnoye rentgenostrukturnoye issledovaniye kaliy-neodimovykh nitratov $K_3[Nd_2(NO_3)_9]$ i $K_2[Nd(NO_3)_5(H_2O)_2]$ [Low-temperature X-ray structure analysis of potassium-neodymium nitrates $K_3[Nd_2(NO_3)_9]$ and $K_2[Nd(NO_3)_5(H_2O)_2]$. *Crystallography*. 1992. Vol. 37. Iss. 4. P. 882–888.
38. Eriksson B., Larrson L.O., Niinisto L. et al. Crystal and molecular structure of potassium diaquapentanitratolanthanate (III). Acta Chem. Scand. 1980. A 34. No. 8. P. 567–572.
39. Meille V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Appl. Catal*. 2006. Vol. 315. P. 1–17.
40. Avila P., Montes M., Miró E.E. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. *Chem. Eng. J*. 2005. Vol. 109. P. 11–36.
41. Cromer D.T., Herrington K. The structures of anatase and rutile. *Journal American Chemical. Society*. 1955. Vol. 77. № 18. P. 4708–4709.
42. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions. Chemistry of Materials. 2002. Vol. 14. No. 4. P. 1455–1471.
43. Storozhenko D., Dryuchko O., Golik Yu., Kytaihora K. et al. Monitoring activity of the CO_2 emission objects system components in formation of the air mass in individual closed premises. *Academic journal. Series: Industrial Machine Building, Civil Engineering*. 2019. No. 2(53). P. 157–170. doi.org/10.26906/znp.2019.53.1907.

References (transliterated)

1. Mazurenko E.A., Gerasemchuk A.I., Trunova E.K. i dr. Koordinacionnye soedinenija metallov – prekursory funkcional'nyh materialov [Coordination compounds of metals - precursors of functional materials]. *Ukr. chem. journal*. 2004, vol. 70, no. 7, pp. 32–37.
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 $Li_{0,3}La_{0,57}TiO_3$ 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^+,{Na^+, K^+}-zamiwenih niobativ lantanu i strukturoju defektnogo perovskitu [Crystallochemical properties and properties of Li^+,{Na^+, K^+}-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. Litijprovodjawie oksidy: sintez, struktura, jelektroprovodjawie svojstva [Lithium conductive oxides: synthesis, structure, electrically conducting properties]. *Ros. chem. journal*. 2008, vol. LII, no. 5, pp. 43–51.
6. Belous A.G. Slozhnye oksidy metallov dlja sverhvysokochastotnyh 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.
7. *Pat. RU* 2440292 S 2, 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.
8. 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.
9. Rodionov I.A., Siljukov O.I., Zvereva I.A. Issledovanie fotokataliticheskoj aktivnosti sloistyh oksidov $ALnTiO_4$ (A = Na, Li, H) [Investigation of the photocatalytic activity of layered oxides $ALnTiO_4$ (A = Na, Li, H)]. *Journal of General Chemistry*. 2012, no. 4, pp. 548–555.
10. Drjuchko O. G., Storozhenko D. O., Bunjakina N. V. ta in. Fizikohimichne oharakterizuvannya koordinacijnih nitrativ RZE i luzhnih metaliv – prekursoriv oksidnih polifunkcional'nih materialiv. [Physico-chemical characterization of coordination nitrates of REE and alkali metals – precursors of oxide polyfunctional materials]. *Bulletin of the NTU «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology*, 2018, vol. 39 (1315), pp. 3–13. doi: 10.20998 / 2079-0821.2018.39.01.
11. Dryuchko, O., Storozhenko, D., Vigdorchik, A., Bunyakina, N., Ivanytska I. et al. Features of transformations in REE-containing systems of nitrate precursors in preparatory processes of formation of multifunctional oxide materials. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2019, vol. 672(1), pp. 199–214. doi:10.1080/15421406.2018.1542066
12. *Pat. CN*. 102382490A. Preparation and application of a hydrophilic self-cleaning coating with photocatalytic activity.: Zhang Xianhong, Zhang Anji, Zhang Haiyin, Luo Jihe, Chen Lily. – Claimed. 30.08.2011; publ. 23.03.2012.
13. 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.
14. Murray, J. and Wriedt, H. The O− Ti (oxygen-titanium) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1987, vol. 8(2), pp. 148–165.
15. Fujishima, A., Zhang, X. and Trykc, D.A. TiO2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. 2008, vol. 63(12), pp. 515–582.
16. Kudrenko E. O., Shmyt'ko Y. M., Strukova H. K. Struktura prekursorov slozhnyh oksidov RZEH, poluchennyh metodom termoliza rastvoritelya. [Structure of the precursors of the complex oxides rare-earth elements, obtained by the method of the thermolysis of the solvent]. *Fyzyka tverdoho tela*. 2008, vol. 50, no. 5, pp. 924–930.
17. Rodionov I.A., Zvereva I.A. Fotokataliticheskaja aktivnost' sloistyh perovskitopodobnyh oksidov v prakticheski znachimyh himicheskih reakcijah [Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically significant chemical reactions]. *Advances in chemistry*. 2016, vol. 85, no. 3, pp. 248–279; *Russian Chem. Reviews*. 2016, vol. 85, no. 3, pp. 248–279.
18. Lagaly, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*. 1986, vol. 22, no. 1, pp. 43–51.
19. Masato Machida, Kaori Miyazaki, Shigenori Matsushima and Masao Arai Photocatalytic properties of layered perovskite

tantalates, $MLnTa_2O_7$ (M = Cs, Rb, Na, and H; Ln = La, Pr, Nd, and Sm). J. Mater. Chem. 2003, vol. 13, pp. 1433–1437.
20. Gopalakrishnan, J., Sivakumar, T., Ramesha, K. et al. Transformations of Ruddlesden-Popper oxides to new layered perovskite oxides by metathesis reactions. Chem. Phys. 2000, vol. 9, pp. 6237–6241.
21. Schaak, R. E., Mallouk, T. E. $KLnTiO_4$ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy): A New Series of Ruddlesden–Popper Phases Synthesized by Ion-Exchange of $HLnTiO_4$. *J. Solid State Chem.* 2001, vol. 161(2), pp. 225–232.
22. Zhu, W. J., Feng, H. H., Hor, P. H. Synthesis and characterization of layered titanium oxides $NaRTiO_4$ (R = La, Nd and Gd). *Mater. Res. Bull.* 1996, vol. 31(1), pp. 107–111.
23. Richard, M., Brohan, L., Tournoux, M. Synthesis, characterization, and acid exchange of the layered perovskites $A_2Nd_2Ti_3O_{10}$ (A = Na, K). *J. Solid State Chem.* 1993, vol. 112, pp. 345–354.
24. Gopalakrishnan, J., Bhat, V. $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = potassium or rubidium; Ln = lanthanum or rare earth): a new series of layered perovskites exhibiting ion exchange. *Inorg. Chem.* 1987, vol.26(26), pp. 4299–4301.
25. Utkina, T., Chislov, M., Silyukov, O., Burovikhina, A., Zvereva, I. TG and DSCinvestigation of water intercalation and p rotonation processes in perovskite-like layered structure of titanate $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016, vol. 125, pp. 281–287.
26. *Patent RF* no. 2478413 C1 IPC B01D 21/06 B01J 21/08 B01J 21/18 B01J 23/38 B01D 53/86 C02F 1/30. Kompozitnyj fotokatalizator dlya ochistki vody i vozduha. [Composite photocatalyst for water and air purification] / D.V. Kozlov, D.S. Selishchev, P.A. Kolinko, E.A. Kozlov. – claimed. 08.01.2011; publ. 04.10.2013, Bul. 10. – 12 p.
27. Kato, M., Kajita, T., Hanakago, R. et al. Search for new superconductors by the Liintercalation into layered perovskites. Phys. C Supercond. 2006, vol. 445, pp. 26–30.
28. Thangadurai, V., Subbanna, G. N. & Gopalakrishnan, J. $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd): a novel series of defective Ruddlesden-Popper phases formed by topotactic dehydration of $HLnTiO_4$ J. Chem. Commun. 1998, vol. 7, pp. 1299–1300.
29. Ranmohotti, K.G.S., Josepha, E., Choi, J. et al. Topochemical manipulation of perovskites: low-temperature reaction strategies for directing structure and properties. Adv. Mater. 2011, vol. 23(4), pp. 442–460.
30. Dryuchko O.G., Storozhenko D.O., Bunyakina N.V., Korobko B.O., Ivanytska I.O., Pashchenko A.M. Osoblyvosti peretvoren' v RZE-vmisnyh systemah nitratnyh prekursoriv u pidgotovchyh procesah formuvannja perovskitopodibnyh oksydnyh materialiv. [Peculiarities of transformations in REE-containing systems of nitrate precursors in preparatory processes of perovskite-like oxide materials formation]. *Bulletin of the NTU «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology*. 2016, vol. 22 (1194), pp. 63–71.
31. Rodionov I.A., Silyukov O.I., Utkina T.D. et al. Photocatalytic properties and hydration of perovskite-type layered titanates $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (A = Li, Na, K; Ln = La, Nd). *Russian Journal of General Chemistry*. 2012, vol. 82(7), pp. 1191–1196.
32. Anosov, V.Ya., Ozerova, M.I., Fialkov, Yu.Ya. *Osnovy fiziko-himicheskogo analiza* [Basics of Physical and Chemical Analysis]. Moscov, Nauka Publ. 1976. 503 p.
33. Goroshchenko, Ya.G. Fiziko-himicheskij analiz gomogennyh i geterogennyh sistem [Physical and Chemical Analysis of homogenous and heterogenous systems]. Kiev, Naukova dumka Publ. 1978. 490 p.
34. Busev, A.I., Tiptsova, V.G., Ivanov, V.M. Rukovodstvo po analiticheskoj himii redkih jelementov. [Management on analytical chemistry of rare elements]. Moscov. Chemistry Publ. 1978. 432 p.
35. Kreshkov A.P. Osnovy analiticheskoj himii. Kolichestvennyj analiz. [Fundamentals of Analytical Chemistry. Quantitative analysis]. Moscov, Chemistry Publ., book. 2. 1976. 480 p.
36. Storozhenko, D.O., Dryuchko, O.G., Bunyakina, N.V., Ivanytska, I.O. Phase Formation in REE-Containing Water-Salt Systems at the Preparatory Stages of the Multicomponent Oxide Functional Materials Formation. Innovations in Corrosion and Materials Science. 2015, vol. 5, no. 2, pp. 80–84.
37. Vigdorchik, A.G., Malinovskiy,Yu.A., Dryuchko, A.G. et al. Nizkotemperaturnoye rentgenostrukturnoye issledovaniye kaliy-neodimovykh nitratov $K_3[Nd_2(NO_3)_9]$ i $K_2[Nd(NO_3)_5(H_2O)_2]$ [Low-temperature X-ray structure analysis of potassium-neodymium nitrates $K_3[Nd_2(NO_3)_9]$ and $K_2[Nd(NO_3)_5(H_2O)_2]$. *Kristallografiya* [*Crystallography*]. 1992, vol. 37, no. 4, pp. 882–888.
38. Eriksson, B., Larrson, 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.
39. Meille, V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Appl. Catal.* 2006, A 315, pp. 1–17.
40. Avila, P.; Montes, M.; Miró, E.E. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. *Chem. Eng. J.* 2005, vol. 109, pp. 11–36.
41. Cromer, D.T., Herrington, K. The structures of anatase and rutile. *Journal American Chemical. Society*. 1955, vol. 77, no. 18, pp. 4708–4709.
42. 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.
43. Storozhenko, D., Dryuchko, O., Golik, Yu., Kytaihora, K., Gornitsky, I., Misko, A. Monitoring activity of the CO_2 emission objects system components in formation of the air mass in individual closed premises. *Academic journal. Series: Industrial Machine Building, Civil Engineering*. 2019, no. 2(53), pp. 157–170. doi.org/10.26906/znp.2019.53.1907.

Надійшла (received) 17.08.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Дрючко Олександр Григорович (Дрючко Алексанлр Григорьевич, Dryuchko** Oleksandr **Grigorovich) – кандидат хімічних наук, доцент, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», доцент кафедри автоматики, електроніки та телекомунікацій, м. Полтава, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2157-0526; e-mail: dog.chemistry@gmail.com.

Бунякіна Наталія Володимирівна (Бунякина Наталия Владимировна, Bunyakina Natalia Volodymyrivna) – кандидат хімічних наук, доцент, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», доцент кафедри хімії і фізики, м. Полтава, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4241-5127; e-mail: n.bunyakina@gmail.com.

Коробко Богдан Олегович (Коробко Богдан Олегович, Korobko Bogdan Olegovich) – доктор технічних наук, доцент, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», проректор з науково-педагогічної та навчальної роботи, м. Полтава, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9086-3904; e-mail: korobko@nupp.edu.ua.

Шефер Олександр Віталійович (Шефер Александр Витальевич, Shefer Oleksandr Vitaliyovych) – доктор технічних наук, доцент, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», завідувач кафедри автоматики, електроніки та телекомунікацій, м. Полтава, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3415-349X; e-mail: avs075@ukr.net.

Китайгора Катерина Олегівна (***Китайгора Катерина Олеговна, Kytaihora Kateryna Olegivna***) – Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», магістр, м. Полтава, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3752-0865; e-mail: katerynakytaih@gmail.com.

Іваницька Ірина Олександрівна (***Иваницкая Ирина Александровна, Ivanytska Iryna Oleksandrivna***) – кандидат хімічних наук, доцент, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», доцент кафедри хімії і фізики, м. Полтава, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1148-316X; e-mail: irina.ivanytska@gmail.com.

УДК 663.15:630 doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.07

С. В. ДІГТЯР, А. В. ПАСЕНКО, О. В. НОВОХАТЬКО, О. В. МАЗНИЦЬКА, О. О. НИКИФОРОВА

ВИКОРИСТАННЯ МУЛЬТИСУБСТРАТНИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ БІОСИНТЕЗУ МЕТАНУ АДАПТОВАНИМ КОМПЛЕКСОМ МІКРООРГАНІЗМІВ З ОТРИМАННЯМ ОРГАНІЧНОГО ДОБРИВА

Через нестабільність ринкових цін на традиційні вуглеводневі енергетичні ресурси та негативний вплив продуктів їх згоряння на навколишнє середовище останнім часом досить стрімко розвиваються технології, що передбачають використання, насамперед, відновлюваних джерел енергії. Одним із перспективних напрямків альтернативної енергетики є біоенергетика – галузь біотехнології, яка розглядає як джерело палива органічні речовини біомаси різного походження (переважно сільськогосподарські відходи). Серед основних переваг енергетичної біотехнології слід відзначити швидкість та відносну легкість відновлення енергетичного субстрату, а також той факт, що він не є чужинним для довкілля, тому навіть у випадку потрапляння до навколишнього середовища у кількостях, що перевищують допустимі, це не призведе до незворотних змін в екосистемі. Надлишок біомаси незабаром буде включений до біогеохімічних циклів, що є запорукою для мінімізації шкоди довкіллю. Процес біоконверсії метану з органічних сполук субстрату (вуглеводів, білків, нуклеїнових кислот, ліпідів, органічних кислот, спиртів), який відбувається у три етапи, називають метаногенезом. У цьому процесі приймає участь специфічна складна ферментна система бактерій, до складу якої входять коферменти: метанофуран, тетрагідро-метаноптерин, коферменти F420 та F430, кофермент М (КоМ), кофермент В. Використання способів переробки та утилізації відходів, що базуються на альтернативних біологічних методах рециклінгу органічних забруднювачів, не завжди дозволяє досягти очікуваного ефекту, зокрема на працюючих у закритому режимі штучно створених екосистемах зооферм. Концентрування на невеликій площі значної кількості відходів життєдіяльності (гною, посліду та стоків технологічних процесів тощо) утримуваної на об'єктах тваринницької галузі худоби, забруднює ґрунти, водойми та атмосферне повітря мікроорганізмами, пилом, шкідливими газами та іншими продуктами розпаду. Часто це є одним з основних чинників, які обмежують зростання потужностей підприємств тваринництва та АПК в цілому, стримуючи економічний розвиток районів, що спеціалізуються на аграрному виробництві. Вперше у регіоні було проведено дослідження з метою визначення найефективнішого способу переробки фітомаси міскантусу для виробництва в якості цільових продуктів метановмісної біогазової суміші та органо-мінерального добрива придатного до використання у сільському та лісовому господарстві. Запропоновано економічно та екологічно привабливий спосіб утилізації відходів фіто- та зоогенного походження, що дозволяє суттєво зменшити антропогенний тиск на довкілля.

Ключові слова: мультисубстратна суміш, анаеробне бродіння мікроорганізмів, метаногенез, біогаз, біодайджестер, сільське господарство, лісове господарство, утилізація відходів, біотестування

С. В. ДЕГТЯРЬ, А. В. ПАСЕНКО, О. В. НОВОХАТЬКО, О. В. МАЗНИЦКАЯ, Е. А. НИКИФОРОВА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МУЛЬТИСУБСТРАТНЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ БИОСИНТЕЗА МЕТАНА АДАПТИРОВАННЫМ КОМПЛЕКСОМ МИКРООРГАНИЗМОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКОГО УДОБРЕНИЯ

В связи с нестабильностью рыночных цен на традиционные углеводородные энергоресурсы и негативным влиянием продуктов их сгорания на окружающую среду в последнее время достаточно быстро развиваются технологии использованием, прежде всего, возобновляемых источников энергии. Одним из перспективных направлений альтернативной энергетики является биоэнергетика – отрасль биотехнологии, рассматривающая в качестве источника топлива органическое вещество биомассы различного происхождения (в основном сельскохозяйственные отходы). Среди основных преимуществ энергетической биотехнологии следует отметить скорость и относительную лёгкость восстановления энергетического субстрата, а также тот факт, что он не чужероден для окружающей среды, поэтому даже при выбросе в количествах, превышающих допустимые, это не приведёт к необратимым изменениям в экосистеме. Избыточная биомасса быстро будет включена в биогеохимические циклы, что является ключом к минимизации ущерба окружающей среде. Процесс биоконверсии метана из органических соединений субстрата (углеводов, белков, нуклеиновых кислот, липидов, органических кислот, спиртов), который протекает в три этапа, называют метаногенезом. В этом процессе принимает участие специфическая сложная ферментная система бактерий, в состав которой входят коферменты: метанофуран, тетрагидро-метаноптерин, коферменты F420 и F430, кофермент М (КоМ), кофермент В. Использование способов переработки и утилизации отходов, базирующихся на альтернативных биологических методах рециклинга органических поллютантов, не всегда позволяет достичь ожидаемого эффекта, в частности на работающих в закрытом режиме искуственно созданных экосистемах зооферм. Концентрация на небольшой площади значительного количества отходов жизнедеятельности (навоза, помёта, стоков технологических процессов и т.д.) содержащегося на объектах животноводческой отрасли скота, загрязняет почву, водоёмы и атмосферный воздух микроорганизмами, пылью, вредными газами и другими продуктами разложения. Часто это является одним из основных факторов, которые ограничивают рост мощностей предприятий животноводства и АПК в целом, сдерживая экономическое развитие райо-

© С. В. Дігтяр, А. В. Пасенко, О. В. Новохатько, О. В. Мазницька, О. О. Никифорова, 2021

нов, специализирующихся на аграрном производстве. Впервые в регионе были проведены исследования с целью определения наиболее эффективного способа переработки фитомассы мискантуса для производства в качестве целевых продуктов метаносодержащей биогазовой смеси и органо-минерального удобрения пригодного к применению в сельском и лесном хозяйстве. Предложен экономически и экологически привлекательный способ утилизации отходов фито- и зоогенного происхождения, который позволяет существенно снизить антропогенный прессинг на окружающую среду.

Ключевые слова: мультисубстратная смесь, анаэробное брожение микроорганизмов, метаногенез, биогаз, биодайджестер, сельское хозяйство, лесное хозяйство, утилизация отходов, биотестирование.

S. DIGTIAR, A. PASENKO, O. NOVOKHATKO, O. MAZNYTSKA, O. NYKYFOROVA

THE USE OF MULTISUBSTRATE MIXTURES FOR METHANE BIOSYNTHESIS BY AN ADAPTED COMPLEX OF MICROORGANISMS FOR OBTAINING ORGANIC FERTILIZER

Due to the istabiity of market prices for traditional hydrocarbon energy resources and negative impact of their combustion products on the environment, recently quite rapidly develop technology that provide for, first of all, renewable energy sources. One of the promising areas of alternative energy is bioenergy is a branch of biotechnology that considers organic matter of biomass of various origins (mainly agricultural waste) as a fuel source. Among the main advantages of energy biotechnology, it should be noted the speed and relative ease of recovery of the energy substrate, as well as the fact that it is not alien to the environment, so, even if released in quantities exceeding the permissible ones, this will not lead to irreversible changes in the ecosystem. Excess biomass will quickly be incorporated into biogeochemical cycles, which is the key to minimizing environmental damage. The process of bioconversion of methane from organic substrate compounds (carbohydrates, proteins, nucleic acids, lipids, organic acids, alcohols), which in three stages, is called methanogenesis. This process involves a specific complex bacterial enzyme system, consisting of the following coenzymes: methanofuran, tetrahydro-methanopterin, coenzymes F420 and F430, coenzyme M (CoM), coenzyme B. Using of ways of processing and waste disposal, that based on alternative biological recycling methods of organic pollutants does not always allow to achieve the expected effect, in particular on artificially created ecosystems of animal farms working in a closed mode. Concentration on a small area of a significant amount of biowaste (manure, dung, process runoffs etc.) of the cattle kept in the facilities of live-stock industry, contaminates soils, water bodies and atmospheric air with microorganisms, dust, harmful gases and other decomposition products. Often, it is one of the main factors constrainting on the growth of livestock enterprises and agro-industrial complex (AIC) capacities in general, restraining the economic development of regions specializing in agricultural production. For the first time in the region, study was carried out in order to determine the most efficient way to process miskantus phytomass for the production as target products of methane-containing biogas mixture and organo-mineral fertilizer suitable for use in agriculture and forestry. An economically and ecologically attractive way of utilization of wastes of phyto- and zoogenic origin, which makes it possible significantly reduce anthropogenic pressure on the environment, has been proposed.

Keywords: multisubstrate mixture, anaerobic fermentation of microorganisms methanogenesis, biogas, bio-digester, agriculture, forestry, waste disoposal, biotesting.

Вступ.

Внаслідок нестабільності ринкових цін на традиційні вуглеводневі енергоресурси [1] та негативний вплив продуктів їх горіння на довкілля [2] останнім часом досить стрімко розвиваються технології, які передбачають використання, в першу чергу, відновлюваних джерел енергії. Одним з перспективних напрямків альтернативної енергетики є біоенергетика – галузь біотехнології, що розглядає в якості джерела для отримання палива органічну речовину біомаси різноманітного походження (здебільшого відходів сільськогосподарського виробництва). Серед головних переваг енергетичної біотехнології слід зазначити швидкість та відносну простоту відновлення енергетичного субстрату, а також те, що він не є чужинним для довкілля, отже навіть у випадку потрапляння до навколишнього середовища у кількостях вищих за допустимі, це не призведе до незворотних змін в екосистемі. Надлишки біомаси досить швидко будуть включені до біогеохімічних циклів, що є запорукою мінімізації шкоди природному середовищу.

Використання на підприємствах АПК методів переробки відходів та технологій їх утилізації, заснованих на інших біологічних способах перереробки органічних забруднювачів не завжди виявляється досить ефективним, особливо в умовах штучно створених зооекосистем, які функціонують в закритому режимі. Накопичення на незначних територіях великої кількості відходів тваринницьких підприємств, а саме гною, гнойових та технологічних стоків, посліду забруднює ґрунти, водні об’єкти та повітряний басейн шкідливими газами, мікроорганізмами, пилом та іншими продуктами розщеплення органічних речовин відходів, що є головною проблемою на шляху створення великих комплексів з виробництва продукції тваринництва [3].

Розвиток тваринництва у сільському господарстві в наш час потребує запровадження новітніх технологій виробництва продукції, що, крім економічної вигоди, поглиблює екологічні проблеми, пов’язані із концентрацією поголів’я та накопиченням значної кількості екскрементів і технологічних стоків на обмежених територіях [4–6].

Аналіз стану питання. Процес біоконверсії метану з органічних сполук субстрату (вуглеводів, білків, нуклеїнових кислот, ліпідів, вуглеводнів, органічних кислот, спиртів) називають метаногенезом, який відбувається у три етапи.

На першому етапі за участю ферментів гідролаз, що синтезують грам-негативні неспороутворюючі анаеробні мікроорганізми, здійснюється розкладання високомолекулярних біополімерних сполук (вуглеводів, білків, нуклеїнових кислот), вуглеводнів та ліпідів до низькомолекулярних органічних речовин (моно- і олігосахаридів, амінокислот і пептидів різного ступеня складності, пуринових і піримідинових азотистих основ, гліцерину і різних карбонових кислот), а також CO_2 й H_2.

На другому етапі метаногенезу з отриманих на першому етапі продуктів (за винятком оцтової кислоти, CO_2 й H_2) під дією кислотоутворюючих мікроорганізмів утворюються різні органічні кислоти, які потім окислюються, головним чином, до ацетату і CO_2. На цій стадії також утворюються водень, аміак і сірководень.

На третьому етапі за участю ферментів, що продукують анаеробні споро- і неспороутворюючі метаногенні бактерії, відбувається остаточне перетворення органічних речовин на метан і вуглекислий газ. Біологічна роль утворення CH_4 метаногенними бактеріями полягає в одержанні клітинами енергії (утворення молекул АТФ) для процесів життєдіяльності. Метаногенні бактерії здатні використовувати для отримання енергії форміат, метанол, CO, ацетат, а також метильовані аміни:

$$4HCOOH \rightarrow CH_4 + 3CO_2 + 2H_2O, \qquad (1)$$

$$4CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 2H_2O, \qquad (2)$$

$$4CO + 2H_2O \rightarrow CH_4 + 3CO_2, \qquad (3)$$

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2, \qquad (4)$$

$$4CH_3NH_3 + 2H_2O \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 4\ NH_4. \qquad (5)$$

Наприкінці метаногенезу зі складових CO_2 й H_2 утворюється деяка кількість метану і води. Енергію бактерії отримують за рахунок окислення H_2 як донора електронів за умов спряженого відновлення CO_2 – акцептора електронів:

$$4AH_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O + A. \qquad (6)$$

Вважається, що близько 70 % метану утворюється у результаті реакцій (2, 4), 25 % – в реакції (6), інші 5 % – в реакціях (1, 3, 5).

У процесі метаногенезу приймає участь специфічна складна ферментна система бактерій, до складу якої входять коферменти метанофуран, тетрагідро-метаноптерин, коферменти F420 та F430, кофермент М (КоМ), кофермент В [7].

До складу природного угруповання мікроорганізмів, що здійснюють процес метаногенезу, входять різноманітні види анаеробних бактерій, що розкладають клітковину, вуглеводи, білки, пептиди, амінокислоти, ліпіди та ін. сполуки. Завдяки їх діяльності органічні рештки, відмерла біомаса різного походження може слугувати вихідною сировиною для одержання біогазу в процесі біодеструкції. Оскільки біогаз отримують з органічного субстрату різного генезису, то для ефективного метаноутворення використовують переважно багатокомпонентні мікробні асоціації. До їх складу окрім метаногенів входять мікроорганізми, що перетворюють органічні субстрати на метанол, мурашину та оцтові кислоти, водень, CO_2 тощо. Це симбіотичне угруповання здатне змінювати шляхи ферментації вихідної речовини і функціонує як саморегулююча система, що підтримує у середовищі оптимальні значення pH, окислювально-відновного потенціалу та термодинамічну рівновагу для свого росту й розвитку і забезпечує стабільність процесу метаногенезу.

Аналіз основених досягнень і літератури.

За біохімічною активністю бактерії, що здійснюють метаногенез, поділяють на 4 групи:

– гідролітичні бактерії;
– кислотоутворюючі бактерії;
– гетероацетогенні, гомоацетогенні бактерії;
– метаноутворюючі бактерії.

Перша стадія деструкції складних органічних полімерів – гідроліз – здійснюється бактеріями родів *Clostridium, Bacteroides, Ruminococcus*, *Butyrovibrio* та ін. Цей процес позаклітинний і відбувається за участю комплексу бактеріальних екзоферментів. Від набору й кількості цих ензимів, pH, часу контакту з субстратом залежить ефективність та швидкість перебігу гідролізу. Основними продуктами гідролізу є амінокислоти, цукри, жирні кислоти. На першому етапі другої стадії біодеструкції кислотоутворюючі бактерії родів *Syntrophobacter, Syntrophomonas* та *Desulfovibrio* окислюють ці продукти до ацетату, пропіонату, сукцинату, спиртів, альдегідів, NH_3, H_2S, H_2 і CO_2.

Бактерії другого етапу цієї стадії біодеструкції (родів *Acetobacterium, Acetogenium, Syntrophobacter, Syntrophomonas* та *ін.)* викликають розклад пропіонату, бутирату, лактату й пірувату до ацетату, H_2 і CO_2.

На останній третій стадії метаногенезу працюють безпосередньо метаноутворюючі бактерії.

Метаноутворюючі бактерії відносять до типу *Euryarchaeota* родів *Methanobacterium, Methanobrevibacter, Methanothrix, Methanocalculus, Methanococcoides, Methanosphaera, Methanococcus, Methanocorpusculum, Methanoculleus, Methanofollis, Methanogenium, Methanomicrobium, Methanopyrus, Methanoregula, Methanosaeta, Methanosarcina, Methanospirillium, Methanothermobacter.*

Інгібування процесу метаногенезу викликають підвищені у живильному середовищі концентрації йонів амонію, натрію, калію, кальцію, магнію, важких металів, нітратів, сульфідів, а також різноманітних ксенобіотиків. Шляхи подолання інгібування:

– видалення токсичної рідкої фази;
– розведення водою субстрату;
– додавання антагоніста виявленого токсину;
– осадження токсинів;
– утворення хелатних комплексів з токсинами;
– адсорбція токсинів.

Біоконверсію органічного субстрату з утворенням CH_4 здійснює асоціація мікроорганізмів (змішана культура), тому зменшення кількості різних видів метаногенних бактерій у змішаній культурі веде до зниження інтенсивності утворення метану. Через відносно низьку швидкість біодеструкції субстрату необхідно застосовувати значну кількість інокуляту біоагента – не менш 30–50 % відносно до об’єму субстрату. Інфікування субстрату, який ферментують, виключено, тому що процес ведеться змішаними культурами і не потребує дотримання умов стерильності. Інокулят, як правило, природньо присутній у вихідному субстраті. За необхідності проводять попереднє культивування культур групи метаногенів на комбінованих поживних середовищах, до складу яких входять ростові фактори (напр., кофермент М (КоМ), фактор F420), що підвищує продуктивність монокультури метаногенів. Отримання високопродуктивного інокуляту забезпечує високу за виходом біогазу продуктивність ферментації.

Сприятливим для життєдіяльності угруповання метаноутворюючих мікроорганізмів вважається середовище, у якому концентрація сухої речовини знаходиться на рівні 10–12 % (уміст води 60–80 % за масою). У цьому випадку в’язкість субстрату забезпечує вільний рух рідини із суспендованими у ній твердими частками органічної речовини та мікробними клітинами, а також пухирцями газу, що у свою чергу прискорює процеси гідролізу, ацетогенезу і метаногенезу в результаті зростання рухливості бактеріальних клітин.

Для збільшення площі поверхні субстрату, що контактує з бактеріальними клітинами, здійснюють контроль такого параметру, як довжина органічних решток, що входять до складу біомаси, відходів. Цей показник не повинний перевищувати 10–30 мм. При використанні біомаси ціанобактерій це питання стає неактуальним.

Процес ферментації здійснюють за умов двох температурних режимів. Мезофільний режим метаногенезу реалізують при температурі 30–35 ^{o}С. Термофільний процес передбачає підтримання температури 50–55 ^{o}С. Вважається, що в інтервалі температур від 36 до 48 ^{0}С процес метаногенезу загасає. Переваги термофільного режиму: висока інтенсивність біоконверсії органічної речовини, короткий термін метаногенезу (у 2 рази коротше мезофільного), супроводжується більш високим газовиділенням, санітарна безпека дигестату (при високих температурах гинуть патогенні бактерії й яйця гельмінтів). Недолік вищевказаного режиму – його енергоємність (збільшені витрати тепла).

Згідно експертної оцінки REN21 біоенергетика належить до видів поновлюваних джерел енергії (ПДЕ), що найбільш динамічно розвиваються останнім часом [8]. При цьому використання ресурсів біомаси відіграє домінуючу роль серед інших видів ПДЕ, формуючи біля 46% ринку поновлюваних джерел енергії. З різних видів біомаси виробляють газоподібне (біогаз), рідке (біоетанол, біодизель) та тверде біопаливо. На основі біопалива зростають обсяги виробництва тепло- та електроенергії [9].

Виробництво біогазу з гною великої рогатої худоби (ВРХ) дозволяє запобігти викиду метану в атмосферу, а його уловлювання – найкращий спосіб запобігання глобального потепління. Біогаз може використовуватися як і звичайний природний газ для обігріву, вироблення електроенергії, завдяки чому ферма самостійно може себе забезпечувати тепловою та електричною енергією. Споживання біогазу в технічних цілях може сприяти зменшенню емісії метану. Цінність гною ВРХ, свиней та птиці, що використовується з метою отримання енергетичного джерела – біогазу – залежить від вмісту у ньому органічної складової, сирих рослинних залишків та води. Оптимальною вважається вологість субстрату 86 – 90 % [10].

Крім того підстилковий гній ВРХ можна розглядати як екологічно безпечне органічне добриво, що містить ряд мікроелементів, важливих для живлення

рослин. Це необхідно для підтримання родючості ґрунту і утворення гумусу.

Гнойові відходи тваринництва (гній ВРХ), особливо безпідстилкові, завдяки високому вмісту води, є придатними для розбавлення інших, більш концентрованих субстратів, що дозволяє перекачувати їх насосами. Технології виробництва та енергетичного використання біогазу набули поширення в світі, а загальне виробництво енергії з біогазу, зокрема в країнах ЄС, має тенденцію до постійного зростання. Інтенсивне нарощування виробництва біогазу має місце в країнах, де широко використовуються спеціально вирощені для енергетичних потреб види рослинної сировини, серед яких кукурудза на силос є найбільш ефективною, а відтак і найбільш поширеною сировиною. При цьому, визначальним фактором, що обумовлює напрям використання енергії виробленого біогазу, є види стимулювання, серед яких встановлення фіксованого «зеленого» тарифу на електричну енергії з біогазу є найбільш поширеним та дієвим засобом стимулювання. В Україні біогазові проекти, попри значний потенціал виробництва біогазу як у використанні відходів та побічної продукції, так і в енергетичному використанні земельних ресурсів, розвиваються досить повільно. Як показує досвід, без широкого використання рослинної сировини, а також без дієвих механізмів стимулювання, досягти таких планів буде складно.

Для переробки гною ВРХ широко використовують метанове бродіння відходів з утворенням біогазу, який на 60 – 80 % складається з метану і на 15 – 20 % – вуглекислого газу. Метанове зброджування – це процес, який здатний дати величезну користь в знезараженні вихідної сировини. Виробництво біогазу шляхом метанового бродіння відходів – одне з можливих вирішень енергетичних і екологічних проблем. Щоб забезпечити великомасштабний розвиток і економічну ефективність установок з виробництва біогазу, необхідно вирішити ряд біохімічних, мікробіологічних, соціальних та технічних проблем.

Одночасно з гноєм ВРХ значну увагу як джерело для контрольованого метаногенного процесу привертає і пташиний послід, що накопичується в процесі роботи птахокомплексів та діяльності фермерських господарств. Даний тип відходів також є досить небезпечним для навколишнього середовища та несе загрозу для населення як в епідеміологічному так і у екологічному плані. Хімічна агресивність пташиного посліду зумовлена високим вмістом у ньому азотистих сполук, зокрема таких, що ведуть до утворення у субстраті вільного аміаку. Все це загрожує передчасним вичерпанням ресурсу обладнання, яке застосовується у біогазовому виробництві.

Удосконалення стосуються таких моментів:

– скорочення числа сталевих елементів в обладнанні;

– створення обладнання з оптимізованою конструкцією;

– розробка ефективних нагрівачів;

– нагрівання біогазової уставновки сонячною енергією;

– об'єднання систем виробництва біогазу з іншими нетрадиційними джерелами енергії;

– конструювання великомасштабних виробничих одиниць для сільського господарства і міст;

– оптимальне використання відходів;

– удосконалення процесів бродіння і початкової деградації відходів шляхом створення активних метаногенних штамів бактерій з використанням методів генної інженерії;

– підбір компонентного складу субстратних сумішей для виробництва біогазу на основі оргінічної речовини фіто- та зоогенного походження, а також визначення оптимального співвідношення складових мультисубстрату.

Наукове обґрунтування компонентного складу комбінованих мульти- чи моносубстратних сумішей з метою підвищення ефективності виходу біогазу як цільового продукту безвідходної біотехнології, зазвичай залишається поза увагою вітчизняних дослідників з огляду на недостатній рівень розвитку біоенергетичних технологій у державі. Головною задачею переважно є утилізація конкретного виду органічних відходів АПК залежно від спеціалізації сільськогосподдарського виробництва в регіоні.

Мета роботи. Метою досліджень стала розробка компонентного складу мультисубстратних сумішей на основі органічної речовини відходів АПК.

Завдання дослідження:

– визначення оптимального співвідношення основних компонентів органічних мультисубстратних сумішей для виробництва біогазу;

– обґрунтування вибору сировинних інгредієнтів при формуванні мультисубстратних сумішей;

– експериментальне отримання біогазу в лабораторних умовах із мультисубстратних та моносубстратних сумішей;

– порівняльний аналіз отриманих результатів.

Переваги отримання біогазу очевидні, оскільки процес метаногенезу задовольняє потребу в енергії, цінному органічному добриві і сприяє охороні навколишнього середовища.

Синтез біогазу відбувається за рахунок життєдіяльності комплексу мікроорганізмів, який формується всередині біореактора після завантаження органічного субстрату. Переробка сировини на метан відбувається в ході складних взаємодій у змішаних популяціях бактерій, що належать до групи археїв, відомих під загальною назвою метаногенів. Утворення метану з органічних сполук відбувається у чотири стадії, основною з яких є власне метаногенна стадія. Головні біохімічні шляхи синтезу метану – біосинтез з оцтової кислоти та біосинтез з Гідрогену та діоксиду Карбону [11].

Розроблено технологічну та апаратурну схему виробництва з отримання біогазу із гною ВРХ по обраній технології. Технологічна схема включає підготовку сировини – подрібнення, гомогенізація, змішування та доведення до необхідної вологості, отримання біогазу в метантенку з подальшою його очисткою та подачею до газгольдера чи безпосередньо до спалюючого пристрою, а також переробку відходів на біодобрива. Розроблено креслення апаратурної та технологічної схем.

Зброджування гною дає змогу вирішити економічні, екологічні та санітарно-епідеміологічні проблеми, що виникають в наслідок накопичення великої кількості відходів тваринництва. Виробництво біогазу є однією з безвідходних технологій, яка виконує природоохоронну і ресурсозберігаючу функцію, адже воно не лише не призводить до утворення будь яких відходів, а і утилізує відходи сільськогосподарського, спиртового, харчового та інших виробництв. І разом з тим, частково дозволяє вирішувати проблему збереження традиційних енергоносіїв, що є надзвичайно важливим у сучасних умовах.

Враховуючи вичерпність традиційних джерел енергії та їх негативний вплив на природні екосистеми, тема використання альтернативних джерел палива стає дедалі все більш актуальною. Зокрема звертає на себе увагу широке впровадження в культуру так званих енергетичних рослин. Одним з перспективних для біоенергетичної галузі видів є *miscanthus giganteus* [12].

Міскантус – це рід багаторічних трав, який має С4 шлях фотосинтезу та походить із Азії та Африки. Давно визнана його декоративна цінність, через що він активно культивується, але як біоенергетичну культуру його стали розглядати відносно недавно.

Діапазон врожайності міскантусу становить від 5 до 55 т/га [13], що робить його однією із найбільш продуктивних культур помірного клімату.

Важливою властивістю міскантусу є його невибагливість до ґрунтів. Він не потребує додаткових добрив. Головною ознакою ґрунту, яка для цієї культури переважає значення показників кислотності чи його типу, є його розпушеність [14].

Результати і методи дослідження. З метою отримання фітомаси міскантусу в квітні 2019 року на дослідній ділянці площею 20 м^2 у два ряди були висаджені 15 куртинок цієї рослини. Саджанці успішно перенесли зими 2020 та 2021 років. На даний час за ними триває спостереження. Отже акліматизацію даних зразків міскантусу в умовах Полтавської області можна вважати успішною.

Результати хімічного аналізу відповідних субстратів за складовими компонентами (високий вміст Нітрогену та низький вміст Карбону для пташиного посліду та протилежна ситуація для міскантусу) дозволили запропонувати їх використання у вигляді комбінованих сумішей. Завдяки комбінуванню можна досягати оптимального співвідношення Карбону до Нітрогену (30:1), і, як наслідок, отримати більший вихід біогазу. Програма досліджень передбачала проведення трьох експериментів, в ході яких із субстратів органічного походження на основі чистої вегетативної маси міскантусу, пташиного посліду та їх суміші у співвідношенні 1:1 були отримані зразки біогазу.

Експериментальний видобуток метановмісної біогазової суміші здійснювався у спеціально змонтованій лабораторній установці, яка являла собою ємність, наполовину заповнену субстратом. За допомогою трубки вона сполучалася з такою самою ємністю, заповненою водою, в результаті чого утворився так званий водяний затвор. Дослід відбувався у термостаті ТС-8014У4.2, де було розміщено установку, за температури 25 °С (рис. 1).

Виділення газової суміші почалося вже наступної доби після монтажу та завантаження дослідної установки. Добуток біогазу відзначався щодоби.

Рисунок 1 – Дослідна біогазова установка

Результати досліджень дозволили побудувати діаграму (рис. 2), яка підтверджує припущення щодо більшого виходу біогазу за умов поєднання у мультисубстратній суміші компонентів рослинного та тваринного походження, що допомагає отримати співвідношення Карбону до Нітрогену дорівнює 30:1 в органічному середовищі, яке піддається біоферментації.

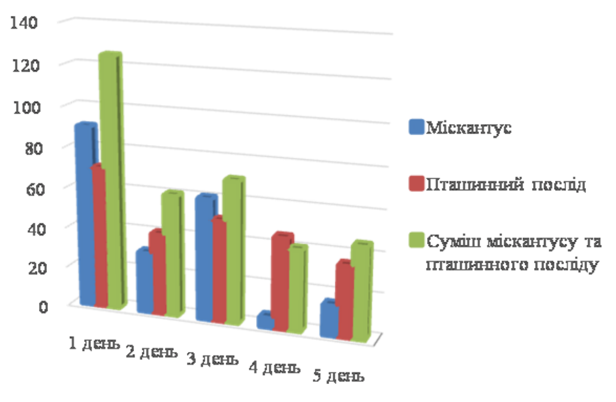


Рисунок 2 – Графік добутку біогазу на основі різних субстратів

Висновки. Пташиний послід в якості одного з компонентів органічного мультисубстрату був обраний, виходячи зі ступеню екологічної загрози навколишньому середовищу, яка виникає з боку підприємств АПК внаслідок недосконалої технології утилізація відходів птахівництва. В той же час переробка пташиного посліду на біогаз дозволяє не лише суттєво зменшити антропогенний пресинг на довкілля, а й отримати цінний з енергетичної точки зору продукт – біогаз. Все це робить даний метод більш привабливим у порівнянні з традиційними. Крім того відпрацьований в ході метаногенезу залишковий субстрат (дигестат) може бути успішно використаний в якості органо-мінерального добрива у сільському та лісовому господарстві. Для цього було визначено його токсичність із застосуванням фізичних, хімічних та біологічних методів. Серед останніх варте зазначити метод біотестування та ростового тесту [15].

Таким чином вперше в регіоні проведено комплексні дослідження, які дозволили визначити найбільш ефективні шляхи застосування органічної маси міскантусу. Запропоновано екологічно та економічно привабливий спосіб утилізації відходів тваринного походження.

Список літератури

1. Алхасов А. В. Возобновляемая энергетика. М.: ФИЗМАЛИТ, 2012. – 256 с.
2. Синельникова Д. А., Козлова Г. В. Экология. – Симферополь, СОНАТ, 2007. – 208 с.
3. Гігієна та біоферментація побічних продуктів тваринництва / Захаренко М. О. та ін. – К.: – «Центр учбової літератури», 2017. – 536 с.
4. Вербицький П. І. Утилізація відходів тваринного походження в Україні / П. І. Вербицький // Тваринництво України. – 2008. – №5. С. 2–4.
5. Гончарова Н. П. Інноваційні технології реконверсії відновлювальних ресурсів як умова модернізації виробництва / Н. П. Гончарова, Б. Б. Коцинський // Формування ринкових відносин в Україні: Зб. Наукових праць науково-дослідного економічного ін-ту, 2009. – №8(99). С. 89 – 93.
6. Грищенко О. В. Екологізація сільськогосподарського виробництва в нових умовах господарювання. / О. В. Грищенко, Т. Є. Ріріна, О. О. Артеменко // Вісмн. Аграр. Науки Причорномор'я: 36 наук. зїзд, Миколаїв, Держ. Аграр. Ун-т. – Миколаїв, 2001. – спец. вип. 3(11–12). Т.1. – Соц. економ. пробл. природокористування та екології. – С.336 – 342.
7. Пасенко А. В., Козловська Т. Ф., Новохатько О. В., Дігтяр С. В., Никифорова О. О. / Основні підходи до математичного моделювання біологічної продуктивності ціаней як сировинної бази біоконверсії // А. В. Пасенко, Т. Ф. Козловська, О. В. Новохатько, С. В. Дігтяр, О. О. Никифорова. – Науковий журнал «Екологічна безпека». – Кременчук, 2016. – Вип. 2(22). – С. 118–127.
8. REN21 глобальний звіт «Стан поновлюваної енергетики 2017» («Renewables 2017 Global Status Report»)
9. Зарубіжний досвід електро- та теплопостачання на основі впровадження екологоефективних біопаливних технологій. // Міненерговугілля України ДП «НЕК «УКРЕНЕРГО» відокремлений підрозділ «Науково-проектний центр розвитку об'єднаної енергетичної системи України» Державного підприємства «Національна енергетична компанія «УКРЕНЕРГО» (НПЦР ОЕС України). – 2017.
10. Тюрин В. Ветеринарно-санитарная оценка помёта / В. Тюрин // Птицеводство. – 2009. – №7 – С. 46.
11. Сассон А. Бытехнологыя: свершения и надежды: пер. с англ. / Под ред., с предисл. и дополн. В.Г. Дебабова. – Москва: Мир, 1987. – 411 с., ил.
12. Сергієнко Н. С., Дігтяр С. В., Леднева Н. Ю. Перспективи отримання біопалива з фітомаси міскантусу гігантського. Perspektyvy otrymannya biopalyva z phitomassy miskantusu gigants'kogo XXII Міжнародна науково-практична конференція «Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті», Київ, Інститут відновлювальної енергетики НАН України, НТУ України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», 20 – 21 травня 2021, С. 1002 – 1006
13. Heaton et al. 2010. Miscanthus: A Promising Biomass Crop Section II, p. 86–89.
14. Christian D. G. and Haase E. (2001). Agronomy of Miscanthus. In Miscanthus for Energy and Fibre, (M. B. Jones and M. Walsh, eds.), pp. 21–45. James & James, London.
15. Губачов О. І., Сливка Г. В. Біотестування – Кривий Ріг: Мінерал. – 2011. – 192 с.

References (transliterated)

1. Alkhasov A. B. Vozobnovlyayemaya energetika. M.: PHYSMATLIT, 2012. – 256 p.
2. Sinelnikova D. A., Kozlova G. V. Ecologiya. – Symferopol, SONAT, 2007. – 208 p.
3. Gigiena ta biofermentaciya pobichnyh productive tvarynnyctva / Zakharenko M. O. at all – K.: – «Centr uchbovoyi literatury», 2017. – 536 p.
4. Verbytskyi P. Utylizatsiya vidkhodiv tvarynnogo pohodzhenn'a v

Ukrayini / P. Verbytskyi // Tvarynnyctvo Ukrainy. – 2008. – №5. P. 2 – 4.
5. Goncharova N. P. Innovatsiyni tekhnologii reconversii vidnovluvanykh resursiv yak umova modernizatsii vyrobnytstva / N. P. Goncharova, B. B. Kocyns'kyi // Formuvann'a rynkovykh vidnosyn v Ukraini: Zb. naukovykh prac' naukovo-doslidnogo economichnogo instytutu, 2009. – №8(99). P. 89 – 93.
6. Gryshchenko O. V. Ecologizaciya sil's'kogospodars'kogo vyrobnytstva v novykh umovakh gospodaryuvann'a / O. V. Gtyshchenko, T. Y. Pipina, O. O. Artemenko // Visn. Agrar. Nauky Prychornomorya: 36 nauk. Zyizd, Mykolaiv, Derzh. Agrar. Un-t. – Mykolaiv, 2001. – spec. vyp. 3(11–12). T.1. – Soc. Econom. Probl. Pryrodokorystuvann'a ta ecologii. – P.336 – 342.
7. Pasenko A. V., Kozlovska T. F., Novokhatko O. V., Digtiar S. V., Nykyforova O. O. / Основні підходи до математичного моделювання біологічної продуктивності ціаней як сировинної бази біоконверсії // А. В. Пасенко, Т. Ф. Козловська, О. В. Новохатько, С. В. Дігтяр, О. О. Никифорова. – Науковий журнал «Екологічна безпека». – Кременчук, 2016. – Вип. 2(22). – С. 118–127.
8. REN21 глобальний звіт «Стан поновлюваної енергетики 2017» («Renewables 2017 Global Status Report»)
9. Zarubizhnyi dosvid elektro- ta teplopostachann'a ba osnovi vprovadzhenn'a ecologoeffectyvnyh biopalyvnyh technology. // Minenergovugill'a Ukrainy DP «NEK «UKRENERGO» vidokremlenniy pidrozdil «Naukovo-proectniy tsentr rozvytku ob'yednanoyi energetychnoyi systemy Ukrayiny» Derzhavnogo pidpryemstva «Natsionalna energetychna kompaniya «UKRENERGO» (NPCR OES Ukrayiny). – 2017.
10. Tyurin V. Veterinarno-sanitarnaya otsenka pomyota / V. Tyurin // Ptitsevodstvo. – 2009. – #7 – P. 46.
11. Sasson A. Biotehnologiya: sversheniya i nadezhdy: per. c angl. / Pod red., s predisl. i dopoln. V.G. Debabova. – Moskwa: Mir, 1987. – 411p., il.
12. Sergienko N. S., Digtiar S. V., Ledneva N. J. Perspektyvy otrymannya biopalyva z phitomassy miskantusu gigants'kogo XXII Mizhnarodna naukovo-praktychna conferenciya «Vidnovluvalna energetyka ta energoefektyvnist' u XXI stolitti», Кіyv, Instytut vidnovluvalnoyi energetyky NAN Ukrayiny, NTU Ukrayiny «Kyivskyi polytechnichnyi instytut imeni Ihor'a Sykors'koho», 20 – 21 travnya 2021, P. 1002 – 1006
13. Heaton et al. 2010. Miscanthus: A Promising Biomass Crop Section II, p. 86–89.
14. Christian D. G. and Haase E. (2001). Agronomy of Miscanthus. In Miscanthus for Energy and Fibre, (M. B. Jones and M. Walsh, eds.), pp. 21–45. James & James, London.
15. Gubachov O. I., Slyvka G. V. Biotestuvann'a. – Kryvyi Rih: Mineral. – 2011. – 192 p.

Надішла (received) 28.09.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Дігтяр Сергій Вікторович (Дегтярь Сергей Викторович, Digtiar Sergii Victorovych) – кандидат технічних наук, Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, доцент кафедри екології та біотехнологій; м. Кременчук; Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6872-2865; e-mail: sergiusvictor@gmail.com.

Пасенко Альона Вікторівна (Пасенко Алёна Викторовна, Pasenko Alyona Victorivna) – кандидат технічних наук, Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, доцент кафедри екології та біотехнологій; м. Кременчук; Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1108-0408; e-mail: pasenko2000@ukr.net.

Новохатько Ольга Володимирівна (Новохатько Ольга Владимировна, Novokhatko Olha Volodymyrivna) – кандидат хімічних наук, доцент, Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, завідувач кафедри екології та біотехнологій; м. Кременчук; Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0604-3362; e-mail: olga.novohatko2015@gmail.com.

Мазницька Оксана Вікторівна (Мазницкая Оксана Викторовна, Maznytska Oksana Victorivna) – кандидат технічних наук, Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, доцент кафедри екології та біотехнологій; м. Кременчук; Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7550-9061; e-mail: oksana.maznitskaya68@gmail.com.

Никифорова Олена Олексіївна (Никифорова Елена Алексеевна, Nykyforova Olena Oleksiyivna) – Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, старший викладач кафедри екології та біотехнологій; м. Кременчук; Україна; e-mail: nikiforovaelena777@gmail.com.

УДК 531.781.2 doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.08

В. Г. КОТУХ, Н. І. КАПЦОВА, Д. Ф. ДОНСЬКИЙ, К. М. ПАЛЄЄВА

ОЦІНКА ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СПАДКОВОСТІ НА ПОКАЗНИКИ НАДІЙНОСТІ, ДОВГОВІЧНОСТІ ТА ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ЕЛЕМЕНТІВ ГАЗОТРАНСПОРТНИХ СИСТЕМ

Сучасні газотранспортні системи є енергетичними спорудами, основу яких становить магістральний трубопровід, що є безперервною трубою, уздовж якої розміщені пристрої, що забезпечують перекачку газу за заздалегідь заданих параметрах. На відміну від інших лінійних споруд, таких як автошляхи, залізничні колії, магістральний трубопровід протягом всього терміну роботи знаходиться в складному напруженому стані під впливом внутрішнього тиску перекачуваного продукту і функціонує як посудина високого тиску. Експлуатаційна надійність, довговічність і екологічна безпека газотранспортних систем забезпечується різними регулюючими пристроями та трубною арматурою.

У статті розглянуті питання, пов’язані з прогнозування роботи трубної арматури в період експлуатації газотранспортної системи із забезпеченням необхідної надійності, довговічності та екологічної безпеки. Наведено аналіз явищ технічної спадковості, за допомогою якого можна визначити причини, що викликають відхилення вихідних параметрів трубної арматури в процесі її виготовлення або ремонту. Доведено, що основною особливістю технологічної спадковості є перенесення певної технологічної властивості від попередньої технологічної операції до наступних, що характеризується коефіцієнтом передачі технологічної спадковості. Виявлена неодмінна умова монотонності зміни коефіцієнта передачі технологічної спадковості з метою забезпечення необхідної якості виготовлення або ремонту трубної арматури. Запропоновано до використання економічний принцип прогнозування якості виготовлення або ремонту виробів, знайдена залежність між вихідними і вихідними технологічними властивостями трубної арматури, обраний маршрут досягнення необхідної якості її виготовлення або ремонту, включаючи заготівельні і фінішні технологічні операції.

Ключові слова: газотранспортні системи; технологічна спадковість; трубна арматура; елемент; надійність; довговічність; екологічна безпека.

В. Г. КОТУХ, Н. И. КАПЦОВА, Д. Ф. ДОНСКОЙ, Е. Н. ПАЛЕЕВА

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ НА ПОКАЗАТЕЛИ НАДЕЖНОСТИ, ДОЛГОВЕЧНОСТИ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СИСТЕМ

Современные газотранспортные системы представляют собой энергетические сооружения, основу которых составляет магистральный трубопровод, представляющий собой непрерывную трубу, вдоль которой размещены устройства, обеспечивающие перекачку газа при заранее заданных параметрах. В отличие от других линейных сооружений, таких как автодороги, железнодорожные пути, магистральный трубопровод в течение всего срока работы находится в сложном напряженном состоянии под воздействием внутреннего давления перекачиваемого продукта и функционирует как сосуд высокого давления. Эксплуатационная надежность, долговечность и экологическая безопасность газотранспортных систем обеспечивается различными регулирующими устройствами и трубной арматурой.

В статье рассмотрены вопросы, связанные с прогнозирование работы трубной арматуры в период эксплуатации газотранспортной системы с обеспечением требуемой надежности, долговечности и экологической безопасности. Приведен анализ явлений технической наследственности, с помощью которого можно определить причины, вызывающие отклонения выходных параметров трубной арматуры в процессе ее изготовления или ремонта. Доказано, что основной особенностью технологической наследственности является перенос определённого технологического свойства от предшествующей технологической операции к последующим, характеризуемый коэффициентом передачи технологической наследственности. Выявлено непременное условие монотонности изменения коэффициента передачи технологической наследственности с целью обеспечения требуемого качества изготовления или ремонта трубной арматуры. Предложен к использованию экономический принцип прогнозирования качества изготовления или ремонта изделий, найдена зависимость между исходными и выходными технологическими свойствами трубной арматуры, выбран маршрут достижения требуемого качества ее изготовления или ремонта, включая заготовительные и финишные технологические операции.

Ключевые слова: газотранспортные системы; технологическая наследственность; трубная арматура; элемент; надежность; долговечность; экологическая безопасность.

© В. Г. Котух, Н. І. Капцова, Д. Ф. Донський, К. М. Палєєва, 2021

V. KOTUKH, N. KAPTSOVA, D. DONSKOY, K. PALEYEVA

ASSESSMENT OF THE IMPACT OF TECHNOLOGICAL HEREDITY ON INDICATORS OF RELIABILITY, DURABILITY AND ENVIRONMENTAL SAFETY OF ELEMENTS OF GAS TRANSMISSION SYSTEMS

Modern gas transmission systems are power facilities based on a main pipeline, which is a continuous pipe, along which devices are placed that provide gas pumping at predetermined parameters. Unlike other linear structures, such as roads, railways, the main pipeline throughout the entire period of operation is in a complex stress state under the influence of the internal pressure of the pumped product and functions as a pressure vessel. The operational reliability, durability and environmental safety of gas transmission systems are ensured by various control devices and pipe fittings. The article discusses issues related to predicting the operation of pipe fittings during the operation of the gas transmission system, while ensuring the required reliability, durability and environmental safety. An analysis of the phenomena of technical heredity is given, with the help of which it is possible to determine the causes of deviations in the output parameters of pipe fittings in the process of their manufacture or repair. It has been proved that the main feature of technological heredity is the transfer of a certain technological property from the previous technological operation to subsequent ones, characterized by the transfer coefficient of technological heredity. An indispensable condition for the monotonicity of changes in the transmission coefficient of technological heredity in order to ensure the required quality of manufacture or repair of pipe fittings is revealed. The economic principle of predicting the quality of manufacturing or repair of products is proposed for use, a relationship is found between the initial and output technological properties of pipe fittings, a route is chosen to achieve the required quality of its manufacture or repair, including procurement and finishing technological operations..

Key words: gas transmission systems; technological heredity; pipe fittings; element; reliability; durability; environmental safety.

Вступ

Головним завданням екологічної політики підприємств нафтогазової галузі є забезпечення ефективного функціонування, що включає в себе і зменшення екологічних ризиків у процесі виробничої діяльності. Вирішення проблем, що пов’язані з охороною навколишнього середовища та покращення якості його соціальної складової, завжди є актуальним [1].

На території України експлуатується велика кількість магістральних трубопроводів загальною довжиною понад 42000 км. Значна частина магістральних газопроводів експлуатується понад 30 років і потребує відновлювального ремонту. Класичний метод ремонту, що передбачає зупинку трубопроводу з подальшою заміною його дефектної ділянки, вимагає значних фінансових витрат і пов’язаний з вимушеним простоєм трубопроводу та екологічними порушеннями [2]. Однією з причин виходу з ладу магістральних трубопровдів є технологічна спадковість трубної арматури.

Технологічна спадковість – це галузь наукових і практичних знань, яка дозволяє дати відповіді на питання про перенесення властивостей елемента газотранспортної системи від попередніх технологічних операцій к наступним під час його виготовлення або ремонту. Це пов’язано з тим, що надійність, довговічність та екологічна безпека таких елементів, які працюють в умовах тертя, обумовлена збільшенням їх зносостійкості за рахунок використання конструкторських, технологічних засобів, а також вибором матеріалів технологічного призначення. Досвід ремонтно-механічних підприємств нафтогазової галузі показує, що технологічна спадковість проявляється , насамперед, у вигляді зміни структури, напруженого стану поверхневого шару основного матеріалу під час обробки елементів газотранспортних систем, а також мікро- та макрогеометрії їх поверхонь, що труться. Експериментальні дослідження, що проводяться на різних типах таких елементів, дають підставу стверджувати, що провідне місце в порушенні їх експлуатаційної надійності, довговічності й екологічної безпеки фінішних технологічних операцій [3, 8].

Аналіз існуючих газотранспортних систем і проблем надійності їх конструктивних елементів

Сучасні газотранспортні системи – це трубопроводи із різними конструктивними елементами, а також споруди на них, призначені для транспортування газоподібних матеріалів від місць їх виробництва до місць переробки або споживання [4, 6]. Основу газотранспортної системи складає магістральній трубопровід - споруда лінійного типу, яка є безперервною трубою, вздовж якої розміщені споруди, які забезпечують перекачування транспортованого продукту при заздалегідь заданих параметрах (тиску, температурі, пропускній здатності тощо). На відміну від інших лінійних споруд, таких к автодороги, залізні дороги, магістральний трубопровід протягом усього строку експлуатації знаходиться в складному напруженому стані під дією внутрішнього тиску перекачуваного продукту та працює як посудина високого тиску.

Трубопроводи для видобування й транспортування газу поділяються на чотири групи:

– промислові трубопроводи;
– технологічні трубопроводи;

– магістральні трубопроводи;

– розподільчі трубопроводи.

Промислові трубопроводи прокладаються віл свердловин до установок підготовки газу (газового конденсату). Вони служать для збирання продуктів свердловин та їх транспортування на установки комплексної підготовки газу (УКПГ), а також для подавання очищеного газу під великим тиском в нафтові свердловини.

Технологічні трубопроводи прокладаються на території УКПГ та призначені для з'єднання між собою технологічного обладнання, на якому здійснюється очищення газу від механічних домішок, води й інших компонентів.

Магістральні трубопроводи призначені для подальшого транспортування підготовленого на промислових спорудах газу (газового конденсату). Крім того, магістральний трубопровід прокладається від газопереробних заводів до районів їх споживання.

Розподільчі трубопроводи прокладаються від магістральних трубопроводів до місць безпосереднього споживання газу [3, 4, 6].

До складу будь-якого трубопроводу газотранспортної системи входять різні елементи, в тому числі пристрої, призначені для керування потоками газу, який транспортується по трубопроводах. Основними вимогами, які висуваються до трубної арматури є тривалий строк служби, надійність, довговічність, екологічна безпека. Відповідно до умов роботи до них також висуваються додаткові вимоги: міцність, герметичність, вибухобезпечність, корозійна стійкість. Необхідна міцність арматури диктується робочим тиском в трубопроводі [3, 5, 7].

Постановка задачі

Аналіз показує, що газотранспортна системи, яка на перший погляд здається простою, легко піддається інженерним розрахункам, а її елементи, у тому числі трубну арматуру, її поведінку в період експлуатації, спрогнозувати надзвичайно складно. Стосовно трубної арматури в плані прогнозування роботи всієї газотранспортної системи особливий інтерес представляє питання вимірювання точності розмірів, форми поверхонь, що труться, їх взаємного розташування, а також фізико-хімічних параметрів: міцності, зносостійкості, екологічної безпеки. Також, за допомогою відхилення вихідних параметрів трубної арматури, які пов'язані з послідовністю виготовлення деталей або вузлів трубної арматури. Одночасно можна кількісно оцінити вихідні параметри трубної арматури та надати прогноз на поведінку на стадії проектування або відпрацювання технологічного процесу виготовлення або ремонту.

Основними завданнями даної статті є аналіз особливостей газотранспортних систем, визначення місця конструктивних елементів, у тому числі трубної арматури в таких системах, теоретичне обґрунтування аспектів формування її надійності та зниження витрат на технічне обслуговування та ремонт, а також вплив технологічної спадковості на показники довговічності та екологічної безпеки елементів газотранспортних систем [3, 7, 9].

Викладення основного матеріалу

Досвід ремонтно-механічних підприємств нафтогазової галузі показує, що особливу роль у розвитку прискореного зносу конструктивних елементів газотранспортних систем, у тому числі трубної арматури, належить фінішним технологічним операціям з урахуванням доводочно-притиральних сумішей. Окрім того, велике значення для підтримки строків служби конструктивних елементів на необхідному технологічному рівні, а також їх надійність, довговічність та екологічна безпека мають сучасні регламентні роботи та частота увімкнень (вимкнень) таких елементів у складі газотранспортної системи. Фактори, які викликають прискорені зноси елементів газотранспортних систем наведені на рисунку 1 [10, 11].

Необхідно зазначити також, що зносостійкість пар трубної арматури, що труться, залежить від сил тертя та визначається умовами роботи її деталей, якістю матеріалу, характером обробки та складання. Практика експлуатації газотранспортної систем показує, що ці зноси є небезпечними й виникають в результаті тривалого періоду їх експлуатації. Так, наприклад, прискорений знос від тертя ковзання залежить від багатьох факторів й часто виникає на поверхнях деталей та вузлів трубної арматури, що труться, зазвичай, під дією технологічної спадковості.

Конструктивні й технологічні заходи, що проводяться на ремонтно-монтажних підприємствах нафтогазової галузі дозволяють знизити знос пар трубної арматури, що труться, але попередити його надзвичайно складно. Це пояснюється тим, що газотранспортні системи працюють в складних експлуатаційних умовах під дією негативних факторів, у тому числі, явищ технологічної спадковості. Доказано, що основною особливістю технологічної спадковості є перенесення певної технологічної властивості від попередньої технологічної операції до наступних, а також кількісний її бік характеризується коефіцієнтом передачі технологічної спадковості. Тому вибір технологічного маршруту відпрацювання деталей та вузлів

трубної арматури тісно пов'язаний із визначенням цих коефіцієнтів передачі на усіх операціях технологічного процесу їх виготовлення або ремонту.

Незмінність властивостей оброблюваного виробу характеризується значенням коефіцієнта передачі технологічної спадковості $K = 1$, що означає не тільки повний перенос технологічних властивостей, але й зберігає їх у готовому виробі (рис. 2). Аналіз наведених на рис. 2 графічних залежностей показує, насамперед, прямопропорційну залежність між розмірами виробничих допусків виконуваних операцій технологічного процесу виготовлення або ремонту трубної арматури й шорсткості оброблювальних поверхонь. Окрім того, на формування технологічної спадковості оброблюваної деталі трубної арматури здійснюють вплив варіанти зміни коефіцієнтів передачі технологічної спадковості [10, 11, 12].

Якщо на ремонтно-механічному підприємстві проектування технологічного процесу виготовлення або ремонту трубної арматури виконується з урахуванням явищ технологічної спадковості, то безперервною умовою є монотонність вимірювань коефіцієнта передач технологічної спадковості. Так, наприклад, негативна властивість, яка може виникнути, наприклад на технологічній операції № 1, повинно планомірно ліквідувати, причому на усіх операціях $K > 1$. Позитивна ж властивість повинна не тільки зберігатись, але й розвиватись, чому відповідає умова постійного зменшення коефіцієнта передачі технологічної спадковості на усіх операціях технологічного процесу виготовлення або ремонту трубної арматури [6, 10, 14].

У більшості випадків з урахуванням технологічної спадковості необхідно мати справу з негативними властивостями технологічного процесу. Тому найбільш сприятливим є такий технологічний процес виготовлення або ремонту деталі, за якого негативна технологічна властивість не може виникнути або за умови її виникнення. Актуальним є питання про з'ясування закономірності зміни значень коефіцієнта передачі технологічної спадковості в ході усього технологічного процесу виготовлення або ремонт трубної арматури [12, 13].

Для вирішення поставленої задачі застосуємо економічний принцип прогнозування якості виготовлення або ремонту трубної арматури , в результаті чого буде знайдена функція $x_{n+1} = f \; x_n$, тобто залежність вихідних x_n та вихідних $x_{(n+1)}$ технологічних властивостей трубної арматури. Під час розробки технологічного процесу виготовлення або ремонту трубної арматури пропонується використовувати наступну умову, за якою негативна технологічна властивість x_1 в технологічній операції № 1 трансформується в позитивну властивість x_2, якщо $K_1 > 1$. Так як відома залежність вагомості значень $x_{(n+1)}$, що досягаються, куди входять припустимі відхилення форми й розмірів деталі, шорсткість поверхні під час проведення технологічної операції, наприклад, x_2 з вартістю S_2, тоді технологічна операція x_3, яка повинна бути виконана з вартістю S_3, стає залежною від раніше виконаної технологічної операції x_2. Далі вихідна властивість технологічної операції x_3, отримана після виконання операції x_2 дає можливість прогнозування вартості виконання наступних технологічних операцій.

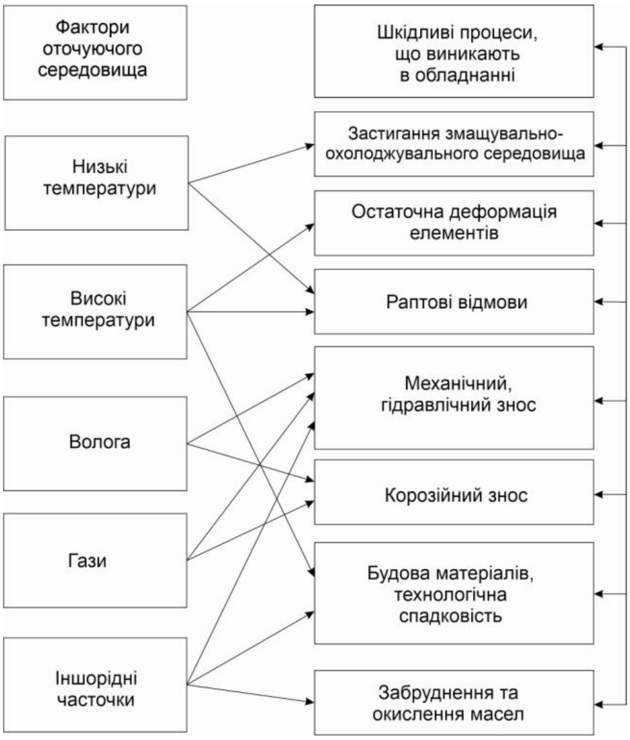


Рисунок 1 – Фактори, що викликають прискорення зносу

Характер зростання вартості технологічного процесу виготовлення або ремонту трубної арматури визначається збільшенням складності роботи, що проводиться, збільшенням часу обробки, застосуванням дорогого технологічного обладнання, оснащення, інструменту та допоміжних матеріалів. Зв'язок вхідних і вихідних параметрів технологічних операцій в результаті реалізації процесу виготовлення або ремонту трубної арматури показана стрілками на рисунку 3 [6, 8, 12].

Досвід ремонтно-механічних підприємств нафтогазової галузі показує, що будь-яку технологічну операцію в процесі виготовлення або ремонту трубної арматури з вихідною властивістю оброблюваної деталі x_n можна проводити на базі отриманої закономір-

ності, яка дозволяє визначити коефіцієнти передачі технологічної спадковості *K*, з досягненням вихідної властивості $x_{(n+1)}$.

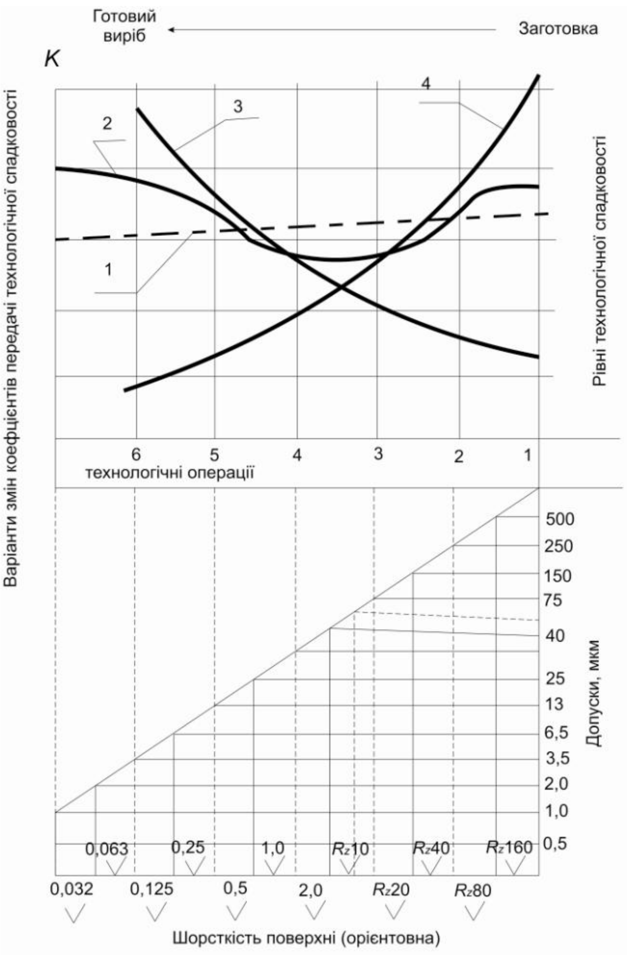


Рисунок 2 – Формування технологічної спадковості: 1 – незмінність властивостей; 2 – нестабільність властивостей; 3 – монотонність властивостей; 4 – постійна зміна властивостей (величини) технологічної спадковості

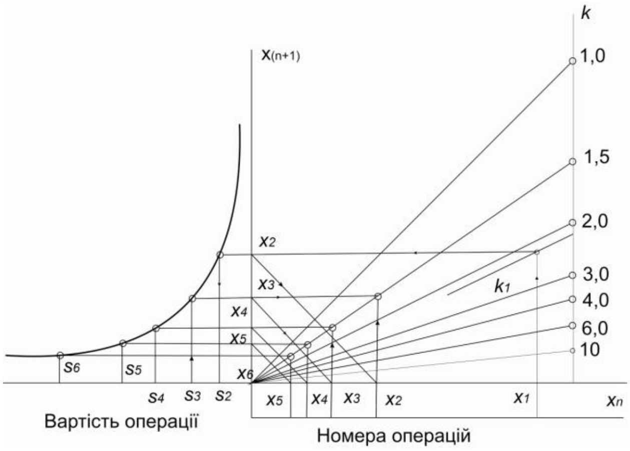


Рисунок 3 – Ілюстрація до вигідного вибору значень коефіцієнта передачі технологічної спадковості

Аналіз вибору значень коефіцієнтів передачі технологічної спадковості *K*, наведений на рисунку 3, показує, що на початкових технологічних операціях виготовлення або ремонту трубної арматури робот проводиться з відносно великими значеннями коефіцієнта передачі *K*, а на фінішних – з малими. Ця концепція відповідає економічному положенню про доцільність ліквідації негативних властивостей на початкових технологічних операціях, вартість яких значно нижче вартості фінішних. Порушення цієї закономірності тягне за собою зниження якості виготовлення бо ремонту трубної арматури. Шукана функція, яка описує зв'язок технологічних операцій процесу виготовлення або ремонту трубної арматури, що проводяться послідовно, можуть бути представлені у вигляді:

$$x_{n+1} = a x_n^b, \tag{1}$$

де *а, в* – емпіричні коефіцієнти, які залежать від технологічного процесу виготовлення або ремонту трубної арматури (обладнання, оснащення, інструмент, матеріал).

Відомо, що

$$x_{n+1} = \frac{1}{K} x_n. \tag{2}$$

Тоді

$$K = \frac{X_n^{1-b}}{a}. \tag{3}$$

Досвід ремонтно-механічних підприємств нафтогазової галузі показує, що будь-яку технологічну операцію в процесі виготовлення або ремонту трубної арматури з вихідною властивістю оброблювальної деталі x_n можна проводити на базі отриманої закономірності, яка дозволяє визначити коефіцієнти передачі технологічної спадковості *K*, із досягненням вихідної властивості $x_{(n+1)}$.

Висновки

1. Технологічна спадковість – це галузь наукових та практичних знань, яка дозволяє дати відповіді на питання про перенос властивостей елементу газотранспортної системи, в тому числі трубної арматури, від попередніх технологічних операцій до наступних під час його виготовлення або ремонту.

2. У складі газотранспортної системи входить трубна арматура, призначена для керування потоками газу, що транспортується по трубопроводах.

3. До трубної арматури, поведінку якої в період експлуатації у складі газотранспортної системи спрогнозувати доволі складно, висувають високі вимоги, у тому числі надійності, довговічності та екологічної безпеки.

4. Аналіз явищ технологічної спадковості дозволяє визначити причини, що викликають відхилення вихідних параметрів трубної арматури, які пов'язані з послідовністю виготовлення її деталей та вузлів.

5. Основною особливістю технологічної послідовності є перенесення певної властивості детале трубної арматури від попередньої технологічної операції виготовлення або ремонту до наступних, причому кількісний бік характеризується коефіцієнтом передачі технологічної спадковості *К*.

6. Якщо на ремонтно-механічному підприємстві проектування технологічного процесу виготовлення або ремонту трубної арматури виконується з урахуванням явищ технологічної спадковості, то обов'язковою умовою забезпечення якості є монотонність зміни коефіцієнта передачі технологічної спадковості *К*.

7. Для вирішення цієї задачі може застосовуватися економічний принцип прогнозування якості виготовлення або ремонту трубної арматури, в результаті якого отримана залежність вхідних та вихідних технологічних властивостей деталей трубної арматури від коефіцієнта передачі технологічної спадковості.

Список літератури

1. Кривенко Г. М. Аналіз викидів парникових газів у атмосферне повітря об'єктами нафтогазового комплексу. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. Івано-Франківськ: Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу (ІФНТУНГ). 2020. № 2(22). С. 48-57.
2. Матвієнків О. М., Циганчук В. В., Мельник А. Я. Ремонт поверхневих дефектів на діючих трубопроводах mig/mag зварюванням в імпульсному режимі. *Вісник ВПІ*. Вінниця. 2020. Вип. 2. с. 82–88.
3. Бородавкин П. П. *Подземные магистральные трубопроводы*. Москва: Недра, 1982. 384 с.
4. Бунчук В. А. *Транспорт и хранение нефти, нефтепродуктов и газа*. Москва: Недра, 1977. 366 с.
5. Беляева В. Я. и др. *Нефтегазовое строительтво : учебное пособие*. Москва: Омега-Л, 2005. 774 с.
6. Капцов І. І. *Технологія ремонту газового обладнання: монографія*. Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2016. 231 с.
7. Капцов І. І., Котух В. Г., Капцова Н. І., Палєєва К. М., Мартиненко Є. О. До питання ефективності використання трубної арматури транспортних трубопровідних систем за техніко-економічним критерієм. *Комунальне господарство міст*, 2018. № 142. с. 32–39.
8. Ящерицын П. И., Рыжов Э. В., Аверченков В. И. *Технологическая наследственность в машиностроении*. Минск: Наука и техника, 1977. 256 с.
9. Ящерицын П. И., Белкин М. Я., Колот В. А. и др. Повышение качества нежестких деталей на финишных операциях. Вестник машиностроения, 1990. № 9. с. 60–92.
10. Ящерицын П. И., Скоринин Ю. В. *Работоспособность узлов трения машин*. Минск: Наука и техника, 1984. 288 с.
11. Рижов Е. В., Суслов А. Г., Федоров В. П. *Технологічне забезпечення експлуатаційних властивостей деталей машин*. Москва: Машинобудування, 1979. 176 с.
12. Масловський В. В. Технологическая наследственность и ее влияние на надежность и долговечность трубной арматуры транспортных энергетических систем. *Комунальное хозяйство городов: науч. техн. сб.* Киев: Техника, 2009. Віп. 88. с. 180-185.
13. Дольский А. М. *Технологическое обеспечение надежности высокоточных деталей машин*. Москва: Машиностроение, 1975. 223 с.
14. Дехтярський Л. В. Деякі теоретичні питання технології ремонту машин. Київ: Вища школа, 1970. 195 с.

References (transliterated)

1. Krivenko G. M. Analysis of greenhouse gas emissions into the atmosphere by oil and gas facilities. *Environmental security and balanced resource use*. Ivano-Frankivsk: Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas (IFNTUNG). 2020. № 2 (22). Pp. 48-57.
2. Matvienko OM, Tsyganchuk VV, Melnyk A. Ya. Repair of surface defects on existing mig / mag pipelines by pulse welding. *Bulletin of VPI*. Vinnitsa. 2020. Vip. 2. p. 82–88.
3. Borodavkin P. P. *Underground trunk pipelines*. Moscow: Nedra, 1982. 384 p.
4. Bunchuk V. A. *Transport and storage of oil, oil products and gas*. Moscow: Nedra, 1977. 366 p.
5. Belyaeva V. Ya. et al. *Oil and gas construction: a tutorial*. Moscow: Omega-L, 2005. 774 p.
6. Kaptsov I. I. *Gas repair technology: monograph*. Kharkiv: KhNUMG im. O. M. Beketova, 2016. 231 p.
7. Kaptsov I. I., Kotukh V. G., Kaptsova N .I., Paleyeva K. M., Martynenko Ye. O. Efficiency of pipe fittings using for pipeline transportation system according to the technological and economic criterion. *Mist communal statehood*, 2018. No. 142. p. 32–39.
8. Yasheritsyn P. I., Ryzhov E. V., Averchenkov V. I. *Technological heredity in mechanical engineering*. Minsk: Science and Technology, 1977. 256 p.
9. Yasheritsyn P. I., Belkin M. Ya., Kolot V. A. et al. Improving the quality of non-rigid parts at finishing operations. *Bulletin of mechanical engineering*, 1990. No. 9. p. 60–92.
10. Yasheritsyn PI, Skorinin Yu. V. *Efficiency of friction units of machines*. Minsk: Science and Technology, 1984. 288 p.
11. Rizhov E. V., Suslov A. G., Fedorov V. P. *Tekhnologichne securing the exploitation power of machine parts*. Moscow: Mashinobuduvannya, 1979. 176 p.
12. Maslovsky V. V. Technological heredity and its influence on the reliability and durability of pipe fittings of transport energy systems. *Communal services of cities: scientific. tech. Sat.* Kiev: Technics, 2009. Віп. 88. p. 180-185.
13. Dolskiy A. M. Technological support for the reliability of high-precision machine parts. Moscow: Mechanical Engineering, 1975. 223 p.
14. Dekhtyarskiy L. V. *Deyaki theoretical nutrition technology repair of machines*. Kiev: Vishcha school, 1970. 195 p.

Надійшла (recrived) 29.09.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authirs

Котух Володимир Григорійович (Котух Владимир Григоревич, Kotukh Volodymyr Hryhoriiovych) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри нафтогазової інженерії і технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6679-8620; e-mail: Volodimir.Kotuh@kname.edu.ua

Капцова Наталія Іванівна (Капцова Наталия Ивановна, Kaptsova Natalia Ivanivna) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри нафтогазової інженерії і технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7588-8292; e-mail: nataliia.kaptsova@kname.edu.ua

Донський Дмитро Федорович (Донской Дмитрий Федорович, Donskoy Dmitry Fedorovich) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут», м. Харків; e-mail- dfdonsky@gmail.com, Orcid code 0000-0003-3546-6110 конт.тел.+380-95-810- 4536

Палєєва Катерина Миколаївна (Палеева Екатерина Николаевна, Paleyeva Kateryna Mykolayivna) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри нафтогазової інженерії і технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7588-8292; e-mail: KAT.81P@gmail.com.

УДК 621.311.61 doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.09

М. Д. САХНЕНКО, Ю. А. ЖЕЛАВСЬКА, С. І. ЗЮБАНОВА, В. О. ПРОСКУРІНА

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ПОКРИТТЯ КОБАЛЬТ-ВАНАДІЙ ДЛЯ РЕАКЦІЇ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ

Для сучасної водневої енергетики актуальним є дослідження існуючих та отримання нових енергозберігаючих матеріалів, використання яких дозволить знизити собівартість одержуваного водню. Такі властивості можна прогнозувати для матеріалів, що містять у своєму складі ванадій, молібден і вольфрам та мають каталітичну активність у реакції відновлення іонів водню на катоді. Дані метали з водних розчинів можуть співосаджуватись з металами-каталізаторами підгрупи заліза через утворення кластерних інтерметалевих сполук зі зв’язком Me-V, адсорбованих на поверхні катода. В роботі досліджено індукуване співосадження кобальту з ванадієм з комплексного цитратного електроліту. В результаті проведених досліджень встановлено, що якісне покриття сплавом кобальт-ванадій, світло-сірого кольору, рівномірне, мікрокристалічне можна осадити з цитратного електроліту з вмістом 20 г/дм^3 ванадію (в перерахунку на метал) у вигляді цитратного комплексу. Процес проводили при густині струму 5–10 А/дм^2, температурі 30–40°С, рН = 2,8–3,2. За результати рентгено-флуоресцентного аналізу, вміст ванадію в покритті становить 0,37–0,53 %, а максимальний вміст в покритті відзначається при густині струму 8–9 А/дм^2. Дослідження каталітичної активності отриманого покриття сплавом кобальт-ванадій в реакції відновлення іонів водню на катоді проводили в розчині 2,5М NaOH + 0,02M NaCl. При збільшенні вмісту ванадію в покритті від 0,37 до 0,53 % перенапруга виділення водню знижується на 0,5 В. Встановлено, що перенапруга реакції виділення іонів водню на катодах зі Ст.20 з покриттям Co-V на 0,08–0,1 В нижче, а величина струму обміну вище, ніж на електродах зі сталі Ст.20, що використовуються в промисловому воднолужному електролізі. Це свідчить про електрокаталітичну активність досліджуваних матеріалів в реакції відновлювання іонів водню. Електроди з отриманим покриттям сплавом кобаль-ванадій можливо рекомендувати як катодний матеріал для електрохімічного отримання водню. Зниження перенапруги виділення водню дозволяє зменшити енерговитрати на проведення даного процесу на 15-20 %.

Ключові слова: ванадійвмістні матеріали, електрокаталітична активність, індуковане співосадження, покриття Co-V, перенапруга, економія.

Н Д САХНЕНКО, Ю .А ЖЕЛАВСКАЯ, С. И. ЗЮБАНОВА, В. О. ПРОСКУРИНА,

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ КОБАЛЬТ-ВАНАДИЙ ДЛЯ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Для современной водородной энергетики актуальным является исследование имеющихся и получение новых энергосберегающих материалов, использование которых может снизить себестоимость получаемого водорода. Такие свойства возможно прогнозировать для материалов, содержащих в своём составе ванадий, молибден и вольфрам и обладающих каталитической активностью в реакции восстановления ионов водорода на катоде. Данные металлы из водных растворов могут соосаждаться с металлами-катализаторами подгруппы железа через образование кластерных интерметаллических соединений. В работе исследовано индуцированное соосаждение кобальта с ванадием из комплексного электролита. В результате проведенных исследований установлено, что качественное покрытие сплавом кобальт--ванадий, светло-серого цвета, равномерное, микрокристаллическое возможно осадить из цитратного электролита с содержанием в нем 20 г/дм^3 ванадия (в пересчете на металл) в виде цитратного комплекса. Процесс проводили при плотности тока 5–10 А/дм^2, температуре 30–40°С, рН = 2,8–3,2. Содержание ванадия в покрытии 0,37–0,53 %, а максимальное содержание в покрытии отмечается при плотностях тока 8–9 А/дм^2 Исследование каталитической активности полученного покрытия сплавом кобальт-ванадий в реакции восстановления ионов водорода на катоде проводили в растворе 2,5М NaOH + 0,02M NaCl. При увеличении содержания ванадия в покрытии от 0,37 до 0,53 % перенапряжение выделения водорода снижается на 0,5 В. Установлено, что перенапряжение реакции выделения ионов водорода на катодах из Ст.20 с покрытием Co-V на 0,08–0,1 В ниже, а величина тока обмена выше, чем на электродах из Ст.20, использующимися в промышленном водощелочном электролизе. Это свидетельствует о электрокаталитической активности исследуемых материалов в реакции выделения водорода. Электроды с полученным покрытием сплавом кобальт-ванадий можно рекомендовать в качестве катодного материала для электрохимического получения водовода. Снижение величины перенапряжения выделения водорода позволяет снизить энергозатраты на проведение данного процесса на 15-20 %.

Ключевые слова: ванадийсодержащие материалы, электрокаталитическая активность, индуцированное соосаждение, покрытие Co–V, перенапряжение, экономия.

M D SAKHNENKO, YU .A ZHELAVSKA, S. I. ZYUBANOVA, V. O. PROSCURINA

ELECTROCATALYTIC COBALT-VANADIUM COATINGS FOR THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION

The study of existing energy-saving materials and obtaining the new ones for reducing the cost of the hydrogen production, is relevant for modern hydrogen energy industry. Such properties can be predicted for materials containing vanadium, molybdenum, tungsten and exhibiting catalytic activity for the hydrogen evolution reaction Aforementioned metals can be co-deposited from aqueous solutions with iron subgroup metal-catalysts through the formation of cluster intermetallic compounds with Me-V bond adsorbed on the cathode surface. The induced co-deposition of cobalt with vanadium from the complex citrate electrolyte was investigated in the current work. As a result of the research, it was found that the uniform microcrystalline light-gray high-quality cobalt-vanadium alloy coating is possible to precipitate from a citrate electrolyte with content of 20 g/dm^3

© М. Д. Сахненко, Ю. А. Желавська, С. І. Зюбанова, В. О. Проскуріна, 2021

vanadium (in terms of metal) as a citrate complex The process was carried out at a current density of 5–10 A/dm^2, at a temperature of 30–40°C, pH = 2,8–3,2. The content of vanadium in the coating is 0,37–0,53 % by weight. The maximum vanadium content in the coating is observed at current densities 8–9 A/dm^2. The catalytic activity study of the coating that was obtained using cobalt-vanadium alloy in the reaction of hydrogen reduction at the cathode was performed in solution of 2,5M NaOH + 0,02 M NaCl. By increasing the vanadium content in the coating from 0,37 to 0,53% the hydrogen evolution overvoltage is reduced by 0,5 V. It was found that the overvoltage of the hydrogen ion evolution reaction on cathodes from steel 20 with cobalt-vanadium coating is 0.08–0,1 V lower, and the exchange current is higher than on electrodes made of steel 20, which are used in industrial water-alkali electrolysis. This indicates the electrocatalytic activity of the investigated materials for the hydrogen evolution reaction. Electrodes with coating, obtained by cobalt-vanadium alloy can be recommended as a cathode material for the hydrogen electrochemical production. Hydrogen evolution overvoltage reduction also decrease the energy consumption for this process by 15–20 %.

Keywords: vanadium-containing materials, electrocatalytic activity, induced co-deposition, Co-V coating, overpotential, economy.

Вступ. При електрохімічному синтезі водню для потреб енергетики актуальним є отримання нових електродних матеріалів [1–3], використання яких дозволить знизити енерговитрати, та собівартість одержуваного водню.

Використання катодних матеріалів, що мають каталітичну активністю в реакції електрохімічного відновлення іонів водню, дозволить реалізувати даний процес з меншою перенапругою, в порівнянні з існуючим, на електродах, що використовиваються в сучасному водно-лужному електролізі. Такі матеріали також повинні мати тривалий термін експлуатації, хімічну стійкість, стабільний стан поверхні і низьку собівартість. Аналіз літературних даних щодо каталітичної активності матеріалів, які містять молібден, вольфрам і ванадій, в реакції відновлення іонів водню (for the hydrogen evolution reaction (HER)) дозволяє вважати перспективними електродними матеріалами покриття сплавами металів підгрупи заліза з даними металами [4–6].

В роботі було досліджено каталітичну активність покриттів Co–V в реакції катодного відновлення іонів водню.

Методика експерименту. Для дослідження каталітичної активності покриття Co-V в реакції відновлення іонів водню на катоді використовували пластини зі Ст.20 з попередньо електрохімічно нанесеним сплавом Co-V. Робоча площа електродів становила 1 см^2. Дослідження проводили в лужно-хлоридному електроліті складу 2,5M NaOH+0,02M NaCl при температурі 20–25 °C.

Отримання покриттів сплавом Co-V здійснювали в цитратному електроліті, який містить: 120 г/дм^3 $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$, 60 г/дм^3 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ та ванадій у кількості 20 г/дм^3 (в перерахунку на метал) у вигляді цитратного комплексу. Електросадження проводили при температурі 35–40°C та pH = 2,8–3,2. Товщина покриття становила 9–12 мкм. Перед нанесенням покриття поверхню сталевих електродів шліфували, знежирювали і активували в розчині фосфатної кислоти при температурі 80–120^{0}C протягом 2–5 хв. Вміст ванадію в покритті визначали рентгенофлуресцентним методом з використанням портативного спектрометра «СПРУТ».

Поляризаційні залежності катодного виділення водню отримували, використовуючи потенціостат Versastat 4. Допоміжним електродом служила платина. Потенціали вимірювали відносно насиченого хлорідсрібного електрода. Значення потенціалів електродів були перераховані на водневу шкалу.

Електроліз в гальваностатичному режимі проводили, використовуючи джерело живлення Б5-47

Результати та їх обговорення Виділення таких металів як вольфрам, молібден та ванадій електролізом з їх водних розчинів неможливо через високе негативне значення потенціалу даних металів. Зо відсутності металу-каталізатора комплексні іони цих металів відновлюються тільки до іонів проміжної валентності. Однак можливим є осадження сплавів вольфраму, молібдену і ванадію з металами підгрупи заліза. Цей процес відбувається внаслідок індукованого співосадження [7,8] через утворення проміжних кластерніх інтерметалевих сполук зі зв’язком Me-V, адсорбованих на поверхні катода.

Всі тугоплавкі метали, що знаходяться в водному розчині в формі аніонів зі ступенями окислення від +4 до +6 (вольфрам, ванадій, титан, молібден тощо), здатні утворювати кластерні сполуки з зв’язком метал-метал, в тому числі , з кратним зв’язком [9].

У табл.1 представлено результати рентгенофлуоресцентного аналізу вмісту ванадію в покритті кобальт-ванадій, осаджених при густинах струму j_k = 6–10 А/дм^2

Експериментально встановлено, що за густин струму до 5 А/дм^2 покриття не утворюється, максимальний вміст ванадію в покритті спостерігається при j_k = 8–9 А/дм^2 (табл. 1).

З цитратного електроліту при густині струму 8 А/дм^2 було отримано світло-сіре рівномірне дрібнокристалічне покриття сплавом кобальт-ванадій (рис. 2).

Рівномірне осадження покриття Co–V пов’язано з утворенням кристалів на включеннях ванадію, які не спостерігаються для металевих сплавів іншого складу.

Незважаючи на незначний вміст ванадію в сплаві (до 0,53 %), він суттєво впливає на структуру покриття, обумовлюючи його більшу дрібнокристалічність.

Таблиця 1 – Залежність вмісту ванадію в покритті Co-V від густини струму

Густина струму, А/дм^2	Вміст ванадію, %	Похибка вимірювання, %
6	0,390	±0,06–0,07
7	0,407	
8	0,525	
9	0,489	
10	0,374	

Електрокаталітичні властивості отриманих покриттів Co–V в реакції відновлення іонів водню визначали в розчині 2,5M NaOH + 0,02M NaCl [11,12].

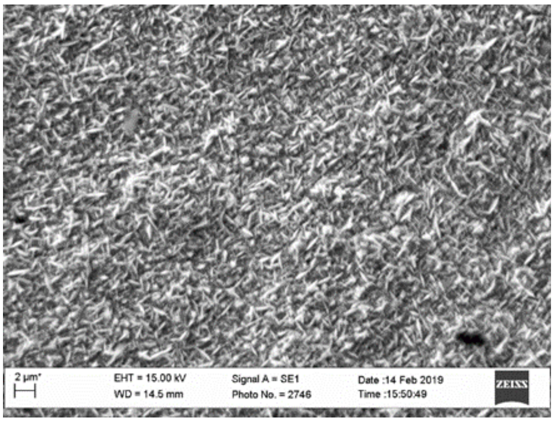


Рисунок 1 – Морфологія поверхні покриття Co-V (х5000)

Катодні поляризаційні залежності виділення водню на електродах зі Ст.20, та Ст.20 з нанесеним електрохімічно покриттям Co–V, показано на рис 2. За величиною електродної поляризації досліджені матеріали можна надати у вигляді ранжованого ряду: покриття Co–V (0,53 %) – покриття Co–V (0,49 %) – покриття Co–V (0,37 %) – Ст.20.

На електроді зі Ст.20 з покриттям Co–V (0,49–0,53 %) виділення водню починається при потенціалі –0,95 В (рис. 2., кр. 1,2), на електроді з покриттям Co–V (0,37%) - при потенціалі –0,1 В (рис. 2., кр. 3), що на 0,05–0,11 В менше, ніж на електроді з Ст.20, на якому відновлення іонів водню починається при Е = –1,1 В (рис. 2, кр. 4).

Аналіз поляризаційних залежностей, перебудованих в координатах рівняння Тафеля, (рис. 3) дозволив визначити кінетичні параметри реакції відновлення іонів водню для електродів з дослідженими матеріалів (табл. 2).

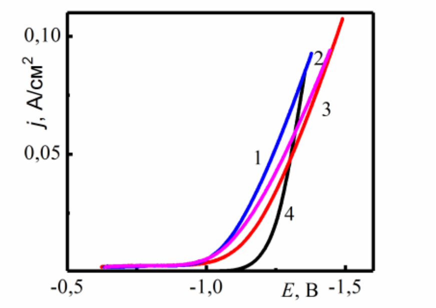


Рисунок 2 – Катодні поляризаційні залежності відновлення іонів водню на электродах:
1 – Ст.20 з покриттям Co-V(0,53 %);
2 – Ст.20 з покриттям Co-V(0,49 %);
3- Ст.20 з покриттям Co-V(0,37 %); 4- Ст.20

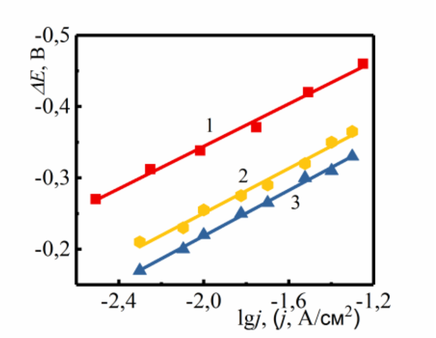


Рисунок 3 – Залежність перенапруги виділення водню від логарифма густини струму для електродів:
1 – Ст. 20; 2 – Ст.20 з покриттям Co-V(0,49 %);
3 – Ст.20 з покриттям Co-V(0,53 %)

Значення перенапруги виділення іонів водню при j_k = 0,01 А/см^2 ($\Delta E_{0,01}$) та 0,05 А/см^2 ($\Delta E_{0,05}$) для електродів зі Ст.20 з покриттям Co-V нижче, ніж для електрода зі Ст.20 (табл. 2). Зменшення перенапруги виділення водню на електродах з покриттям Co-V пояснюється присутністю ванадію, що має електрокаталітичні властивості.

Таблиця 2 – Кінетичні параметри реакції відновлення іонів водню для електродів з досліджених матеріалів

Матеріал електроду		*a*, В	*b*, В	$-\lg j_0$, А/см^2	$\Delta E_{0,01}$, В	$\Delta E_{0,05}$, В
Ст.20		–0.64	–0.148	4.33	–0.34	–0.46
Ст.20 з покриттям Co-V (V,%)	0,525	–0,54	–0,160	3,36	–0,22	–0,26
	0,489	–0,56	–0,156	3,61	–0,33	–0,36

Універсальною кінетичною характеристикою процесу вважається густина струму обміну (j_0) в реакції відновлення іонів водню, яка відображає вплив природи електрода на кінетику прямої та

зворотної реакцій. На відміну від перенапруги виділення водню, значення j_0 не залежить від густини струму. Тому саме ця величина дозволяє порівнювати каталітичні властивості матеріалів в електродних реакціях та оцінювати їх. Значення j_0 для електродів зі Ст.20 з покриттям Co-V вказує на більш високу активність цих матеріалів в порівнянні зі Ст.20.

При електрохімічному отриманні водню важливим є стабільність значень потенціалів (E) працюючих електродів у часі. У таблиці 3 наведено експериментальні значення потенціалів катодів при проведенні стаціонарного електролізу протягом 10 годин, які свідчать про їх стабільні значення при заданих густинах струму в лужно-хлоридних електролітах.

Таблиця 3 – Значення потенціалів катодів з досліджуваних електродних матеріалів в електроліті
2.5 M NaOH + 0.02 M NaCl

Матеріал електроду	Потенціал E, B			
	Густина струму, $А/·дм^2$			
	1	3	5	10
Ст.20	–1.17	–1.23	–1.28	–1.33
Ст.20 з покриттям Co-V(0,53 %)	–1.10	–1.20	–1.24	–1.30

Аналіз хімічних властивостей d-елементів, до яких відносяться ванадій, молібден, залізо, кобальт, нікель, та діаграм Пурбе свідчить, що ці метали в лужному середовищі (pH = 10–16) при температурі 20–25°C виявляють високу хімічну стійкість завдяки оксидної плівці на поверхні.

Висновки.

1. Досліджено особливості електроосадження покриття сплавом кобальт-ванадій з цитратного електроліту. Отримане покриття сплавом Co-V містить 0,37–0,53% ванадію, характеризується дрібнокристалічною структурою і рівномірністю розподілу по поверхні катода.

2. Встановлено, що покриття сплавом кобальт-ванадій володіє електрокаталітичної активністю в реакції катодного виділення водню з лужно-хлоридного електроліту. Перенапруження виділення водню на катоді зі Ст. 20 з покриттям Co-V на 0,08-0,1 B нижче, а значення струму обміну вище, ніж на електроді зі Ст.20. Дані матеріали хімічно стійкі і забезпечують стабільне значення потенціалу електрода при проведенні процесу електролізу.

3. Електроди з Ст.20 з нанесеним покриттям Co-V можуть бути рекомендовані в якості катодів при електрохімічному отриманні водню з лужних розчинів, що дозволить знизити енерговитрати на проведення даного процесу на 15–20 %.

Список літератури

1. Козин Л. Ф. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы / *Л. Ф. Козин, С. В. Волков*. – К.: Наукова думка, 2006. – 772 с.
2. Ведь М. В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія / *М. В. Ведь, М. Д. Сахненко* – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – 272с.
3. Rudenko N. O. Zhelavska Yu. A., Djenuk A. V., Rudneva S. I Energy-saving electrod materials for the electrochemical production of hydrogen. Information technology: science, engineering, technology, education, health. Abstracts of the XXVIII Int. Sci.-Pract. Conf. Part 2 (28–30 October 2020, Kharkov). Kharkiv, NTU «KhPI» Publ., 2020, p. 266.
4. Yar-Mukhamedova G., Ved M., Sakhnenko N., Koziar M. Ternary cobalt-molybdenum-circonium coatings for alternative energies // Applied Surface Science. 2017, vol.421, pp. 68–76.
5 Руденко Н. А. Электрохимическое получение никель-ванадиевых покрытий из сульфатных электролитов / *Н .А .Руденко, А .М .Финогенов, Ю. А. Желавская, А .И .Пилипенко, Б .И. Байрачный* //Экология и промышленность. – 2018. – №3-4. – С.68 – 71
6 Karakurchi A. V., Ved` M. V., Sakhnenko N. D, Yermolenko I. Y., Zyubanova S. I, .Kolupayeva Z. I. Functional properties of multicomponent galvanic alloys of iron with molybdenum and tungsten// Functional Materrials. 2015, vol.22, №2, pp. 181– 187.
7 Gamburg Yu. D, Zangari G .Theory and practice of metal electrodeposition. – New York: Springer, 2011. – 378 p
8 Японцева Ю. С., Горобець Ю. О., Мальцева Т. В., Зайченко В. М., Кублановський В. С. Вплив постійного магнітного поля на електроосадження сплавів кобальту з тугоплавкими металами. *Електрохімія сьогодення: здобутки, проблеми та перспективи: колективна монографія (21–23 вересня 2021, Київ).* –Київ: МПБП"Гордон", 2021. –191 с.
9 Popov K. I., Djokic S. S, Nikolic N. D., Jovic V. D. Morphology of electrochemically and chemically deposited metals – New York: Springer, 2016. –368p.
10 Красиков А .В., Красиков В .Л. Механизм электоосаждения сплава никель-вольфрам из пирофосфатного электролита // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2016. – № 36. – С. 12 – 23
11 Rudenko N, Zhelavska Yu, Bairachnyi V. B, Pilipenko A. Using aluminum alloys in the electrochemical hydrogen production // Materials Today: Proceedings. – 2019.– Vol. 6. – pp.299–304.
12 Манілевіч Ф.Д., Пірський А.В. Куций А.В. Перспективні гідролітичні методи генерування водню для живлення паливних комірок. *Електрохімія сьогодення: здобутки, проблеми та перспективи: колективна монографія (21–23 вересня 2021, Київ).* – Київ: МПБП "Гордон", 2021. –191 с.

References (transliterated)

1. Kozin L. F., Volkov S. V. Sovremennaja jenergetika i jekologija. Problemy i perspektivy – Kiev, Naukova dumka Publ., 2006. – 772 p.
2. Ved` M. V, Sakhnenko.M. D. Katalitychni ta zaxysni pokryttya splavamy i skladnymy oksydamy: elektroximichnyj syntez, prognozuvannya vlastyvostej: monografiya. – Kharkov, NTU "KhPI", 2010. – 272 p.

3. Rudenko N .O. Zhelavska Yu. A., Djenuk A. V., Rudneva S. I Energy-saving electrod materials for the electrochemical production of hydrogen. Information technology: science, engineering, technology, education, health. Abstracts of the XXVIII Int. Sci.-Pract. Conf. Part 2 (28–30 October 2020, Kharkov). Kharkiv, NTU «KhPI» Publ., 2020, p. 266.
4. Yar-Mukhamedova G, Ved M, Sakhnenko N., Koziar M. Ternary cobalt-molybdenum-circonium coatings for alternative energies // Applied Surface Science. 2017, vol.421, pp. 68–76.
5 Rudenko N. A., Fynogenov A. M., Zhelavskaya Yu, A, .Pylypenko A. I., Bajrachnyj B. I. Elektroxymycheskoe poluchenye nykel-vanadyevyx pokrytyj yz sulfatnых elektrolytov // Эkologyya i promyshlennost, 2018. – №3–4. – pp .68–71.
6. Karakurchi A. V., Ved` M. V., Sakhnenko N. D, Yermolenko I. Y., Zyubanova S. I, .Kolupayeva Z. I. Functional properties of multicomponent galvanic alloys of iron with molybdenum and tungsten// Functional Materrials. 2015, vol.22, №2, pp. 181– 187.
7. Gamburg Yu. D, Zangari G .Theory and practice of metal electrodeposition. – New York: Springer, 2011. – 378 p.
8 Yaponceva Yu.S., Gorobecz Yu. O., Mal`ceva T. V., Zajchenko V. M., Kublanovskyj V. S. Vplyv postijnogo magnitnogo polya na elektroosadzhennya splaviv koba`tu z tugoplavkymy metalamy. Elektroximiya sogodennya: zdobutky, problemy ta perspektyvy: kolektyvna monografiya (21–23 veresnya 2021, Kyyiv). –Kiev: MPBP ”Gordon”, 2021. –191p.
9. Krasykov A. V., Krasykov V. L Mexanyzm elektooosazhdenyya splava nykel-volfram yz pyrofosfatnogo elektroly`ta // Yzvestyya SPbGTY(TU). – 2016. - №36. – s. 12 – 23.
10. Rudenko N, Zhelavska Yu, Bairachnyi V. B, Pilipenko A. Using aluminum alloys in the electrochemical hydrogen production // Materials Today: Proceedings. – 2019.– Vol. 6. – pp.299–304.
11 Sheikhbahaei V., Baniasadi E., Nateree G F. Experimental investigation of solar assisted hydrogen production from water and aluminum. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – Vol. 43. – pp. 9181–9191.12.
12 Manilevich F. D., Pirskyj A. V. Kucyj A. V. Perspektyvni gidrolitychni metody generuvannya vodnyu dlya zhyvlennya palyvnyx komirok. Elektroximiya sogodennya: zdobutky, problemy ta perspektyvy: kolektyvna monografiya (21–23 veresnya 2021, Kyyiv). –Kiev: MPBP" Gordon", 2021. –191p.

Надійшла (received) 17.09.21

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Сахненко Микола Дмитрович (Сахненко Николай Дмитриевич, Sakhnenko Mykola) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії; тел.: (057) 707-63-27, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

Желавська Юлія Анатоліївна (***Желавская Юлия Анатольевна, Zhelavska Yulia***) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри фізичної хімії; тел.: (095) 773-68-50, e-mail: iu-lia@ukr.net.

Зюбанова Світлана Іванівна (Зюбанова Светлана Ивановна, Zyubanova Svitlana) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», науковий співробітник кафедри фізичної хімії; тел.: (057) 707-63-27, e-mail:Zyubanova@kpi.kharkov.ua.

Проскуріна Валерія Олегівна (Проскурина Валерия Олеговна, Proskurina Valeriia) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент кафедри загальної та неорганічної хімії, тел.:(057) 707-63-27, e-mail: Proskurina@kpi.kharkov.ua.

УДК 519.6+553.98 doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.10

М.В. ЛУБКОВ, О.О. ЗАХАРЧУК, В.І. ДМИТРЕНКО, О.В. ПЕТРАШ

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОДУКТИВНОГО ТИСКУ В НЕОДНОРІДНОМУ НАФТОНОСНОМУ ПЛАСТІ

Проведено чисельне моделювання розподілу падіння пластового тиску в околиці діючої свердловини з урахуванням неоднорідного розподілу фільтраційних характеристик (проникності та в’язкості нафти) в близький та віддаленій зонах дії свердловини з метою дослідження практичних аспектів фільтрації в неоднорідних нафтоносних пластах на основі комбінованого скінчено-елементно-різницевого методу для нестаціонарної задачі п’єзопровідності. Застосування комбінованого скінчено-елементно-різницевого методу дозволяє поєднувати переваги скінчено-елементного методу та методу скінчених різниць: моделювати геометрично складні області, знаходити значення в будь-якій точці досліджуваного об’єкта, при цьому застосування неявної різницевої схеми при знаходженні вузлових значень сітки забезпечує високу надійність та сходимість результатів.

Показано, що інтенсивність процесів фільтрації в околиці діючої свердловини, головним чином залежить від проникності, і в меншій мірі від в’язкості нафти. Причому вплив проникності нафтової фази у віддаленій зоні (Rд < 5 м) більший у порівнянні з впливом у близькій зоні (Rд > 5 м) дії свердловини. У випадку низької проникності нафтової фази для підтримки стабільного видобутку нафти поблизу видобувної свердловини необхідно розміщувати нагнітальну свердловину. За допомогою використаного методу можна спрогнозувати вплив нагнітальної свердловини на розподіл пластового тиску в пласті.

Наукова новизна роботи полягає у дослідженні впливу неоднорідного розподілу проникності та в’язкості нафти на розподіл пластових тисків в межах дії свердловини за допомогою моделювання фільтраційних процесів на основі комбінованого скінчено-елементно-різницевого методу.

Практичне значення результатів дослідження зводиться до підтвердження тісного взаємозв’язку між неоднорідністю пористого середовища та розподілом пластових тисків навколо діючої видобувної свердловини. Застосований у роботі комбінований скінчено-елементно-різницевий метод може бути використаний для вирішення інших фільтраційних задач (наприклад, для розрахунку газонасиченості пласта, створення методики розрахунку дебітів свердловин, оцінки впливу нагнітальних свердловин на фільтраційні процеси).

Ключові слова: комп’ютерне моделювання; фільтраційні процеси; нафтоносні родовища.

М.В. ЛУБКОВ, О.О. ЗАХАРЧУК, В.И. ДМИТРЕНКО, А.В. ПЕТРАШ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОДУКТИВНОГО ДАВЛЕНИЯ В НЕОДНОРОДНОМ НЕФТЕНОСНОМ ПЛАСТЕ

Проведено численное моделирование распределения падения пластового давления в окрестности действующей скважины с учетом неоднородного распределения фильтрационных характеристик (проницаемости и вязкости нефти) в близкий и отдаленной зонах действия скважины с целью исследования практических аспектов фильтрации в неоднородных нефтеносных пластах на основе комбинированного конечно-элементно-разностного метода для нестационарной задачи пьезопроводности. Применение комбинированного конечно-поэлементно-разностного метода позволяет сочетать преимущества конечно-элементного метода и метода конечных разностей: моделировать геометрически сложные области, находить значение в любой точке исследуемого объекта, при этом применение неявной разностной схемы при нахождении узловых значений сетки обеспечивает высокую надежность и сходимость результатов.

Показано, что интенсивность процессов фильтрации в окрестности действующей скважины, главным образом зависит от проницаемости, и в меньшей степени от вязкости нефти. Причем влияние проницаемости нефтяной фазы в отдаленной зоне (Rд < 5 м) больше по сравнению с влиянием в близкой зоне (Rд > 5 м) действия скважины. В случае низкой проницаемости нефтяной фазы в окрестности действующей скважины, для поддержания стабильной добычи нефти, вблизи добывающей скважины необходимо размещать нагнетательную скважину. С помощью использованного метода можно спрогнозировать влияние нагнетательной скважины на распределение пластового давления в пласте.

Научная новизна работы заключается в исследовании влияния неоднородного распределения проницаемости и вязкости нефти на распределение пластовых давлений в пределах действия скважины с помощью моделирования фильтрационных процессов на основе комбинированного конечно-элементно-разностного метода.

Практическое значение результатов исследования сводится к подтверждению тесной взаимосвязи между неоднородностью пористой среды и распределением пластовых давлений вокруг действующей добывающей скважины. Примененный в работе комбинированный конечно-элементно-разностный метод может быть использован для решения других фильтрационных задач (например, для расчета газонасыщенности пласта, создание методики расчета дебитов скважин, оценки влияния нагнетательных скважин на фильтрационные процессы).

Ключевые слова: компьютерное моделирование, пластовое давление, нефтеносные месторождения.

© М.В. Лубков, О.О. Захарчук, В.І. Дмитренко, О.В. Петраш, 2021

M.V. LUBKOV, O.O. ZAKHARCUK, V.I. DMYTRENKO, O.V. PETRASH

MODELING OF PRODUCING PRESSURE IN HETEROGENEOUS OIL-BEARING RESERVOIRS

Numerical modeling of the distribution of the reservoir pressure drop in the vicinity of an operating well was carried out taking into account the inhomogeneous distribution of filtration characteristics (permeability and oil viscosity) in the near and distant zones of the well operation in order to study the practical aspects of filtration in heterogeneous oil-bearing formations based on a combined finite-element-difference method for non-stationary problem of piezoconductivity. The use of the combined finite-element-difference method enables to combine the advantages of the finite-element method and the finite difference method: to model geometrically complex areas, to find the value at any point of the object under study, while the implicit difference scheme.

It is shown that the intensity of filtration processes in the vicinity of the operating well depends mainly on the permeability, and, to a lesser extent, on the viscosity of the oil. Moreover, the influence of the permeability of the oil phase in the remote zone (Rd < 5 m) is greater than the effect in the close zone (Rd > 5 m) of the operating well. In the case of low permeability of the oil phase in the vicinity of the existing well, to maintain stable oil production, it is necessary to place an injection well near the production well. Using the method suggested, it is possible to predict the effect of the injection well on the formation pressure distribution in the formation.

The scientific novelty of the work lies in the study of the influence of the heterogeneous permeability and oil viscosity distribution on the reservoir pressures distribution around the wells by modeling filtration processes based on a combined finite-element-difference method.

The practical significance of the research results comes down to confirming the close relationship between the heterogeneity of the porous medium and the reservoir pressures distribution around an operating producing well. The combined finite-element-difference method used in this work can be used to solve other filtration problems (for example, to calculate the gas saturation of a reservoir, create a method for calculating well flow rates, assess the effect of injection wells on filtration processes).

Keywords: computer modeling, reservoir pressure, oil-bearing deposits.

Introduction. In order to effectively use oil production technologies in practice, it is necessary to understand the full picture of oil phase filtration near the production well and to influence various flow parameters (e.g. permeability and influence of oil) on the overall production process. At this time, methods of computer modeling of productive oil-bearing formations are in demand [1, 3, 9–12], so they can be used to avoid filtration processes around the production well in various practical models. In addition, this information can be obtained relatively cheaply and used for effective analysis, control, and management of oil production processes.

On the other hand, nowadays there are a number of problems related to the accuracy and adequacy of modeling of complex inhomogeneous oil-bearing reservoir systems in the conditions of real operation of oil-bearing fields [4, 13].

Analytical and approximate-analytical methods have a low degree of universality [3], i.e. focused on solving narrow classes of problems, in particular, it is impractical to use these methods to solve the nonstationary anisotropic piezoconductivity problem. Today, the most widely used numerical methods (finite difference method, finite element method, boundary element method, direct method, etc.). The boundary element method is the most effective in solving problems in unbounded domains [1], i.e. when establishing adequate boundary conditions for a porous formation, the piezoconductivity equation cannot be solved using the boundary element method (there is no solution theory). The advantages of the finite difference method are the relatively easy construction of the algorithm for solving the problem and its software implementation [14]. As disadvantages there can be regarded the problem of use on irregular grids, the rapid growth of computer requirements with the increasing dimension of the problem (increasing the number of unknown variables). The finite element method is a leader in solving problems with a geometrically complex model structure [9]. However, the main disadvantages are the time required for calculations, as well as the requirements for the amount of information memory of the computer. Finally, when using both the finite element method and the finite element method, there appears a problem of the correct setting of boundary conditions (most often choose homogeneous boundary conditions, and to reduce the error – quite remote) [1, 3]. A numerical algorithm for solving the piezoconductivity equation, developed by MV Lubkov [6], enables to take into account the inhomogeneous distribution of permeability both inside the anisotropic oil reservoir and at its boundaries.

Moreover, the application of the combined finite-element-difference method, developed by MV Lubkov [6], enables to combine the advantages of the finite-element method [9, 10] and the finite difference method [14]: to model geometrically complex domains, to find values in any at what point of the object under study, while the use of an implicit difference scheme – to find the nodal values of the grid provides high reliability and convergence of results. Verification of the combined finite-element-difference method is confirmed by its approbation when comparing the results of test examples, as well as the results of solving geophysical problems in dif-

ferent areas of geodynamics with known results [6]. Therefore, a promising area is the use of finite-element-difference methods to solve filtration problems in order to simplify and simultaneously increase the accuracy of calculations.

This paper presents the results of solving the nonstationary piezoconductivity problem, taking into account the inhomogeneous distribution of filtration parameters (permeability coefficient and dynamic oil viscosity coefficient) inside the deformed reservoir and at its boundaries, which allows to adequately calculate the reservoir pressure distribution in the oil reservoir.

Problem setting and solving method. In what follows, we will consider productive oil-bearing formation where gas content is insignificant compared to oil. Assuming that the average height of the oil-bearing deformed porous formation is much smaller than the horizontal dimensions of the considered area, it is sufficient to use a two-dimensional isotropic nonstationary model of piezoconductivity [1, 2, 6]. In this case, the general formulation of the piezoconductivity problem, taking into account the permeability condition at the region boundary, in the Cartesian coordinate system (), which is related to the region boundaries, has the following form [6]:

$$\frac{\partial P}{\partial t}=\chi\left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 P}{\partial y^2}\right)+\gamma; \qquad (1)$$

$$P(t=0)=P_0; \qquad (2)$$

$$kgradP=\alpha(P-P_b). \qquad (3)$$

Where (1) – piezoconductivity equation; (2) – initial condition; (3) – boundary condition of oil phase inflow at the edge of the considered area; $P(x,y,t)$ – pressure, as a function of the coordinates and time; $\chi=\frac{k}{\eta(m\beta_1+\beta_2)}$ – piezoconductivity index; k – oil phase permeability; η – oil's dynamic viscosity; m – oil formation porosity; β_1 – oil's compressibility factor; β_2 – formation matrix compressibility factor; γ – oil production intensity parameter; P_0 - initial reservoir pressure; α – oil phase filtration index at the edge of the considered area; P_b - pressure at the edge of the considered area.

To solve the nonstationary piezoconductivity problem (1) – (3), the variation finite-element method developed by MV Lubkov is used [6], which leads to the solution of the piezoconductivity variation equation:

$$\delta \mathrm{I}(P)=0. \qquad (4)$$

Where $\mathrm{I}(P)$ - functional of piezoconductivity problem (1) – (3), which is represented as [6]:

$$\mathrm{I}(P)=\frac{1}{2}\iint_S\{k[(\frac{\partial P}{\partial x})^2+(\frac{\partial P}{\partial y})^2]+2\int_{P_0}^{P}\frac{k}{\chi}\frac{\partial P}{\partial t}dP-$$
$$-2\gamma P\}dxdy-\frac{1}{2}\int_L\alpha(P-2P_г)Pdl; \qquad (5)$$

S – cross sectional area of the investigated region, L – the areal outline S, dl – outline element.

When solving the variation equation (4), an eight-node isoparametric quadrilateral finite element is used [6]. The Cartesian system () is used as a global coordinate system, where all finite elements are divided into which the area S is divided. As a local coordinate system, where the approximation functions are defined within a finite element φ_i based on quadratic polynomials and numerical integration is performed, a normalized coordinate system is used (ξ,η) [6]. In this system, the coordinates, pressure, initial formation pressure, pressure at the region boundaries, oil infiltration coefficient at the region boundaries, and coordinates derived from the coordinate pressure are approximated as follows:

$$x=\sum_{i=1}^{8}x_i\varphi_i;\quad y=\sum_{i=1}^{8}y_i\varphi_i;$$
$$P=\sum_{i=1}^{8}P_i\varphi_i;\quad P_0=\sum_{i=1}^{8}P_{0i}\varphi_i;$$
$$P_г=\sum_{i=1}^{8}P_{гi}\varphi_i;\quad \alpha=\sum_{i=1}^{8}\alpha_i\varphi_i;$$
$$\frac{\partial P}{\partial x}=\sum_{i=1}^{8}P_i\Psi_i;\ \frac{\partial P}{\partial y}=\sum_{i=1}^{8}P_i\Phi_i;$$
$$\Psi_i=\frac{1}{|J|}\left(\frac{\partial\varphi_i}{\partial\eta}\frac{\partial y}{\partial\xi}-\frac{\partial\varphi_i}{\partial\xi}\frac{\partial y}{\partial\eta}\right); \qquad (6)$$
$$\Phi_i=\frac{1}{|J|}\left(\frac{\partial\varphi_i}{\partial\xi}\frac{\partial x}{\partial\eta}-\frac{\partial\varphi_i}{\partial\eta}\frac{\partial x}{\partial\xi}\right);$$

where $J=\frac{\partial y}{\partial\xi}\frac{\partial x}{\partial\eta}-\frac{\partial y}{\partial\eta}\frac{\partial x}{\partial\xi}$ - Jacobian transition between systems (x,y) i (ξ,η).

Based on the variation equation (4) and assuming that the nodal values of the pressure derivatives over time $\frac{dP_i}{dt}$ – are known quantities and do not vary, we make a system of differential equations for the n[th] node of the p[th] finite element in the form:

$$\frac{\partial \mathrm{I}_p}{\partial P_n}=\sum_{i=1}^{8}\{\mathrm{H}_{ni}^{p}\frac{dP_i}{dt}+(\mathrm{A}_{ni}^{p}+\mathrm{Q}_{ni}^{p})P_i-\mathrm{Q}_{ni}^{p}P_0^i\}-\gamma_n^p=0; \qquad (7)$$

$$\mathrm{H}_{ij}^{p}=\int_{-1}^{1}\int_{-1}^{1}\frac{k^p}{\chi^p}\varphi_i\varphi_j|J|d\xi d\eta;$$

$$\mathrm{A}_{ij}^{p}=\int_{-1}^{1}\int_{-1}^{1}k^p(\Psi_i\Psi_j+\Phi_i\Phi_j)|J|d\xi d\eta;$$

$$Q_{ij}^{p} = \int_{L} \alpha \varphi_i \varphi_j dl; \quad \gamma_i^{p} = \int_{-1}^{1}\int_{-1}^{1} \gamma^{p} \varphi_i \left|J\right| d\xi d\eta.$$

To solve the system of linear differential equations of the first order (7) under the initial conditions of (6), the finite difference method is used, in which the approximation of the time derivative is carried out on the basis of an implicit difference scheme:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P(t+\Delta t) - P(t)}{\Delta t}. \qquad (8)$$

Substituting expression (8) into system (7), we obtain the following system of linear algebraic equations:

$$\sum_{i=1}^{8} \{ (\frac{1}{\Delta t} H_{ni}^{p} + A_{ni}^{p} + Q_{ni}^{p}) P_i(t+\Delta t) - \\ - \frac{1}{\Delta t} H_{ni}^{p} P_i(t) - Q_{ni}^{p} P_0^{i} \} - \gamma_n^{p} = 0, \quad (n = 1-8). \qquad (9)$$

By adding equations (9) to all finite elements, we obtain a global system of linear algebraic equations, which enables us to determine the unknown values of pressure at time $t+\Delta t$ due to their value at the previous point in time. The solution of the global system of equations is based on the numerical Gaussian method without choosing the main element [6]. As a result of the solution, the pressure is determined at all nodes of the finite element grid. According to the found nodal values, the pressure is determined at an arbitrary point of the oil reservoir of the study area at a given time.

Oil flow simulation. The inhomogeneity of the porous medium will be determined by the difference between the permeability coefficient and the coefficient of dynamic viscosity of oil in the near ($R_д$ < 5 m) and far ($R_д$ > 5 m) well drainage area. To assess the effect of inhomogeneity on the formation pressure distribution, we first model a completely isotropic formation (Fig. 1) for the following initial data (Table 1).

Table 1 – Simulation input data

Name, designation	Value	Units
Oil formation area *S*	90·90	m^2
Permeability index *k*	10^{-12}	m^2
Porosity index *m*	0,2	—
Dynamic viscosity coefficient of oil η	10^{-3}	Pa·s
Oil compressibility index β_1	10^{-9}	Pa^{-1}
The compression ratio of the rock matrix β_2	10^{-10}	Pa^{-1}
The piezoconductivity index of the formation χ	3,33	m^2/s
Initial reservoir pressure P_0	$20·10^6$	Pa
The average flow rate of the production well *Q*	173	m^3/day
The infiltration rate of oil through the boundaries of the considered area α	0,001	m
Time from the start of the well *t*	86400	s

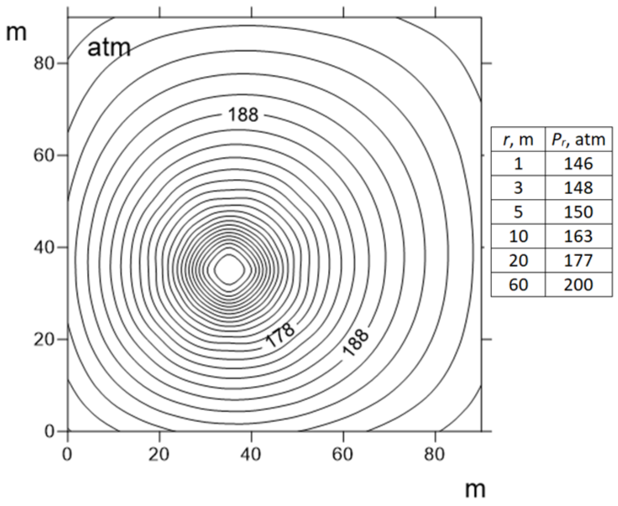


Figure 1 – Pressure distribution in the vicinity of the existing well (r is the distance from the bottom of the well, m, P_r – pressure at a distance r, atm)

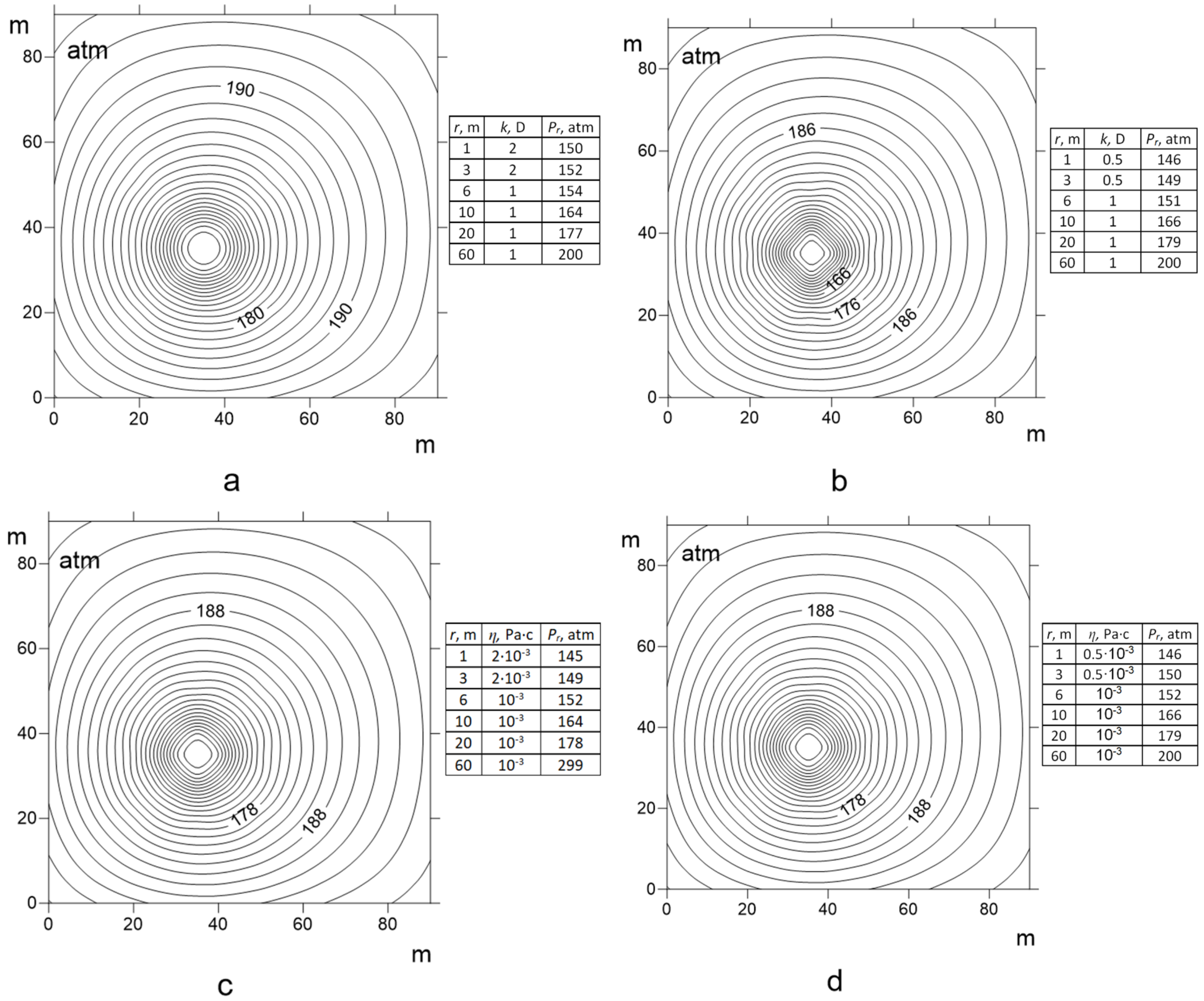
Using the initial data (Table 1) and changing the coefficients of permeability and dynamic viscosity in the near range of the well (R_D < 5 m), we obtain the following results (Fig. 2).

Analysis of fig. Fig. 2 shows that a sufficiently high coefficient of permeability of the oil phase k = 2 D in the near zone of the operating well contributes to an intensive filtration process, which increases the pressure in the bottomhole zone to 150 atm (Fig. 2, a), which is 4 atm more than in the case of an absolutely isotropic formation at k = 1 D (Fig. 1). A slight deterioration in permeability (k = 0.1 D), as well as a change in the viscosity coefficient in both the larger and smaller side in the near zone R_D <5 m affect the filtration process insignificantly, although in general the distribution of the reservoir pressure field changes slightly Fig. 2, b – d).

Fig 3, a, b analysis confirms the influence of the permeability of the oil phase in the remote zone of the well on the intensity of the filtration process: with increasing permeability by 1 D, bottom hole pressure increases to 161 atm (which is 15 atm above the bottom hole pressure of the control model in Fig. 1) and promotes intensive filtration. When the permeability coefficient is reduced by 0.5 D, the bottom hole pressure decreases to 125 atm (which is 21 atm less than the bottom hole pressure of the control model in Fig. 1). Moreover, the influence of the change in permeability on the distribution of formation pressure in the remote zone of the well R_D> 5 m is greater than the influence in the near zone of action of the well R_D <5 m.

Fig 3, c, d consideration shows that the change in oil viscosity in the remote area of the well has little effect on the process of filtration of the oil phase in the vicinity of

the production well. This is confirmed by small changes in bottomhole pressure (increase by 2 atm) (Fig. 3, c) with increasing viscosity of oil to $2 \cdot 10^{-3}$ Pa·s and growth by 1 atm (fig. 3, d) when the viscosity decreases to $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ Pa·s).



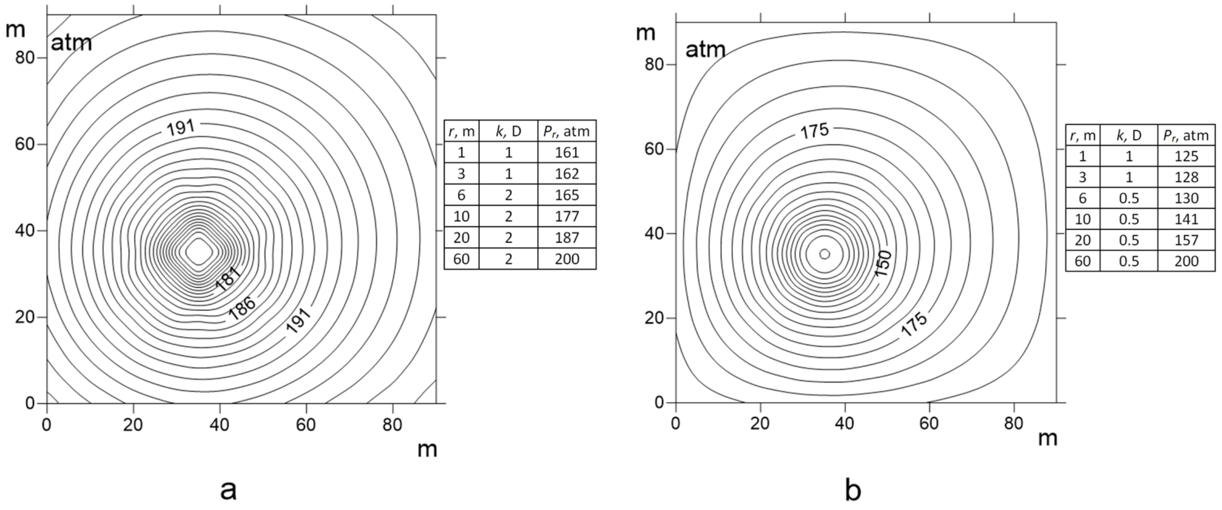
r, m	*k*, D	P_r, atm
1	2	150
3	2	152
6	1	154
10	1	164
20	1	177
60	1	200

r, m	*k*, D	P_r, atm
1	0.5	146
3	0.5	149
6	1	151
10	1	166
20	1	179
60	1	200

r, m	*η*, Pa·c	P_r, atm
1	$2 \cdot 10^{-3}$	145
3	$2 \cdot 10^{-3}$	149
6	10^{-3}	152
10	10^{-3}	164
20	10^{-3}	178
60	10^{-3}	299

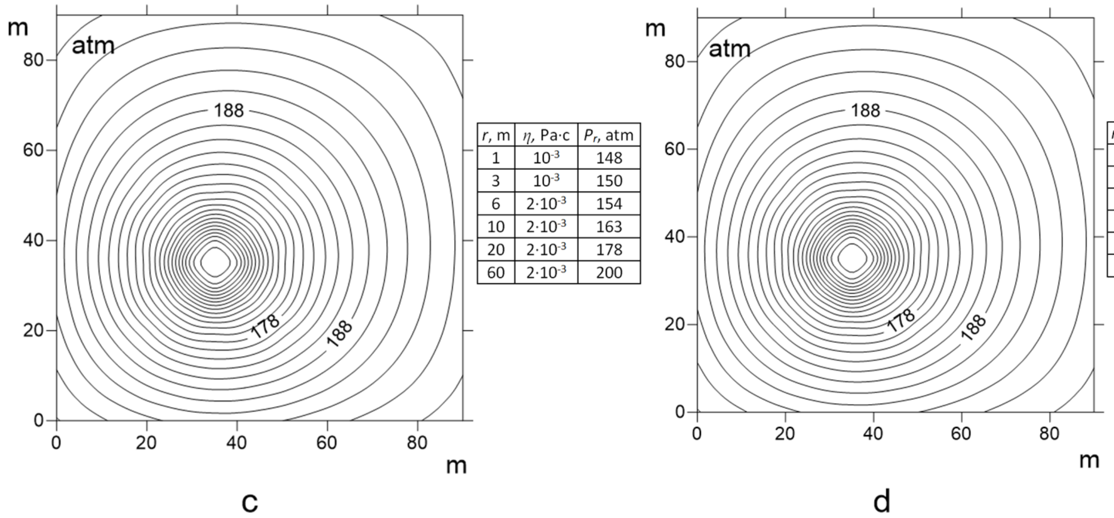
r, m	*η*, Pa·c	P_r, atm
1	$0.5 \cdot 10^{-3}$	146
3	$0.5 \cdot 10^{-3}$	150
6	10^{-3}	152
10	10^{-3}	166
20	10^{-3}	179
60	10^{-3}	200

Figure 2 - Distribution of pressure in the vicinity of the operating well at different coefficients of permeability and viscosity of oil in the vicinity of the well (R_D < 5 m)



r, m	*k*, D	P_r, atm
1	1	161
3	1	162
6	2	165
10	2	177
20	2	187
60	2	200

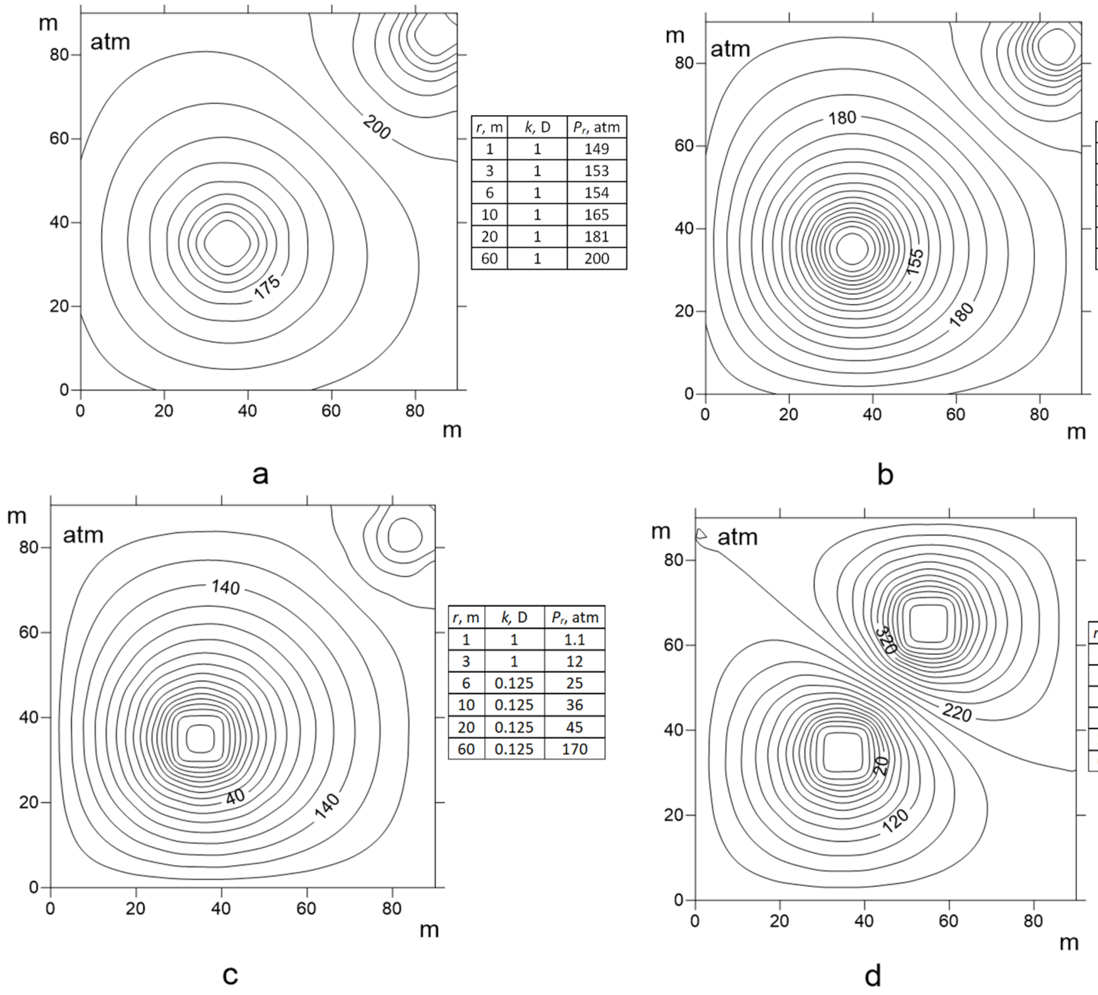
r, m	*k*, D	P_r, atm
1	1	125
3	1	128
6	0.5	130
10	0.5	141
20	0.5	157
60	0.5	200



r, m	η, Pa·c	P_r, atm
1	10^{-3}	148
3	10^{-3}	150
6	$2 \cdot 10^{-3}$	154
10	$2 \cdot 10^{-3}$	163
20	$2 \cdot 10^{-3}$	178
60	$2 \cdot 10^{-3}$	200

r, m	η, Pa·c	P_r, atm
1	10^{-3}	147
3	10^{-3}	149
6	$0.5 \cdot 10^{-3}$	153
10	$0.5 \cdot 10^{-3}$	163
20	$0.5 \cdot 10^{-3}$	178
60	$0.5 \cdot 10^{-3}$	200

Figure 3 – Distribution of pressure in the vicinity of the operating well at different coefficients of permeability and viscosity of the oil phase in the remote area of the well (R_D > 5 m)



r, m	k, D	P_r, atm
1	1	149
3	1	153
6	1	154
10	1	165
20	1	181
60	1	200

r, m	k, D	P_r, atm
1	1	105
3	1	111
6	0.5	115
10	0.5	130
20	0.5	165
60	0.5	200

r, m	k, D	P_r, atm
1	1	1.1
3	1	12
6	0.125	25
10	0.125	36
20	0.125	45
60	0.125	170

r, m	k, D	P_r, atm
1	0.125	1
3	0.125	7
6	1	18
10	1	21
20	1	125
60	1	210

Figure 4 – Pressure distribution in the vicinity of the existing well under the influence of the injection well of the same capacity in different practical cases:
a – at initial parameters of filtration (tab. 1), b – at k = 0,5 D in the remote zone of action of a well Rd> 5 m,
c – at k = 0,125 D (R_D> 5 m), d – at k = 0.125 D in the near range of the well (R_D <5 m)

Analysis of fig. 4, a – c shows that in order to maintain a sufficiently high level of pressure in the vicinity of the oil well at low parameters of the permeability of the oil phase (k = 0,5 D, k = 1 D) it is necessary to use injection wells. Excess pressure created by the injection fluid leads to high depression on the formation: ΔP = 51 atm in the case of an isotropic formation (Fig. 4, a), as well as for zonally inhomogeneous formations ΔP = 95 atm (fig. 4, b), ΔP = 198,9 atm (fig. 4, c), ΔP = 199 atm (fig. 4, d). Thus, the most active filtering process reflects Fig. 4, d, but at the same time, it is necessary to take into account the fact of fields' water-cut [3, 8]. Obviously, the best conditions for oil production in the relevant practical case are achieved by taking into account all the influential factors of flow, which can be estimated using the finite-element-difference method.

Therefore, the simulation results show that the intensity of the filtration process in the vicinity of the oil well mainly depends on the permeability of the oil phase, both in the near (R_D <5 m) and remote (R_D> 5 m) areas of the well. Moreover, the influence of the permeability of the oil phase in the remote region (fig. 3, a, b), greater compared to the impact in the near well bore region (fig. 2, a). The viscosity of oil in the near and far zones of the well clearly has little effect on the process of filtration of the oil phase in the vicinity of the production well (fig. 2, c, d, fig.3 c, d). Analysis of the dynamics of the injection fluid on the intensity of the flow process around the production well depending on the permeability of the oil phase and the location of the injection well shows that to maintain a sufficiently high pressure in the vicinity of the production well at low oil permeability parameters it is necessary to utilize the injection wells.

Conclusions.

The combined finite-element-difference method used to solve the nonstationary piezoconductivity problem in inhomogeneous formations enables to adequately quantify the distribution of formation pressure in the vicinity of the existing well. Thus, it is possible to estimate the influence of the heterogeneity of the porous medium (permeability coefficient and coefficient of dynamic viscosity of oil) on the distribution of the formation pressure field, and, accordingly, the intensity of the filtration process. In the future, it is of interest to calculate and simulate the flow rates of wells based on the finite-element-difference method, taking into account the inhomogeneous distribution of flow-capacity characteristics of the reservoir.

References

1 Азиз Х., Сеттари Э. Математическое моделирование пластовых систем. Москва: Ин-т компьют. исслед., 2004. 416 с.
2. Басниев К. С., Дмитриев Н. М., Розенберг Г. Д. Нефтегазовая гидромеханика: учебное пособие для вузов. Москва: Ин-т компьют. исслед., 2003. 479 с.
3. Каневская Р. Д. Математическое моделирование разработки месторождений углеводородов. М.: Ин-т компьют. исслед., 2003. 128 с.
4. Кошляк В. А. Гранитоидные коллекторы нефти и газа. Уфа: Тау, 2002. 256 с.
5. Лебединец И. П. Изучение и разработка нефтяных месторождений с трещиноватыми коллекторами. Москва: Наука, 1997. 231 с.
6. Лубков М. В. В'язкопружні та теплові процеси в геодинаміці (дослідження в рамках варіаційної скінчено-елементної методики): дис. д-ра фіз.-мат. наук: 04.00.22. Київ, 2016. 331 с.
7. Мищенко И. Т. Скважинная добыча нефти. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2015. 448 с.
8. Петров Н. А., Кореняко А. В., Янгиров Ф. Н., Есипенко А. И. Ограничение притока воды в скважинах. Санкт-Петербург: Недра, 2005. 127 с.
9. Chen Z., Huan G., Ma Y. Computational methods for multiphase flows in porous media. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2006. 521p.
10. Chen Z. Finite Element Methods and Their Applications. New York: Springer, 2005. 410 p.
11. Chung T., Wang Y., Armstrong R., Mostaghimi P. Minimising the impact of sub-resolution features on fluid flow simulation in porous media // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2021. no. 207. doi: 10.1016/j.petrol.2021.109055
12. Ertekin T., Abou-Kassem J. H., King G. R. Basic applied reservoir simulation. Texas: Richardson, 2001. 421 p.
13. Kor K., Ertekin S., Yamanlar S., Altun G. Penetration rate prediction in heterogeneous formations: A geomechanical approach through machine learning // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2021. no. 207. pp. 1–14. doi: 10.1016/j.petrol.2021.109138
14. Shabro V. Finite-Difference Approximation for Fluid-Flow Simulation and Calculation of Permeability in Porous Media // Transp Porous Media. 2012. no. 94 (3). pp. 775–793. doi: 10.1007/s11242-012-0024-y
15. Shangaraeva A.I., Shevchenko D.V. Speed up of the oil saturation numerical algorithm for the plane-parallel filtration // Applied Mathematical Sciences. 2015. no. 9 (150). – pp. 7467–74. doi: 10.12988/ams.2015.510683

References (transliterated)

1. Aziz H., Settari Je. Matematicheskoe modelirovanie plastovyh [Mathematical modeling of reservoir systems]. Moscow, Institut komp'juternyh. issledovanij, 2004. 416 p.
2. Basniev K. S., Dmitriev N. M., Rozenberg G. D. Neftegazovaja gidromehanika: uchebnoe posobie dlja vuzov [Oil and gas hydromechanics: textbook for universities]. Moscow, Institut komp'juternyh issledovanij, 2003. 479 p.
3. Kanevskaja R. D. Matematicheskoe modelirovanie razrabotki mestorozhdenij uglevodorodov [Mathematical modeling of the development of hydrocarbon deposits]. Moscow, Institut komp'juternyh issledovanij, 2003. 128 p.
4. Koshljak V. A. Granitoidnye kollektory nefti i gaza [Granitoid reservoirs of oil and gas]. Ufa, Tau, 2002. 256 p.
5. Lebedinec I. P. Izuchenie i razrabotka neftjanyh mestorozhdenij s

treshhinovatymi kollektorami [Exploration and development of oil fields with fractured reservoirs]. Moscow, Nauka, 1997. 231 p.
6. Lubkov M. V. Viazkopruzhni ta teplovi protsesy v heodynamitsi (doslidzhennia v ramkakh variatsiinoi skincheno-elementnoi metodyky). dis. d-ra fiz.-mat. nauk 04.00.22 [Viscoelastic and thermal processes in geodynamics (research within the variational finite-element technique). Dr. eng. sci. diss.]. Kyiv, 2016. 331 p.
7. Mischenko I. T. Skvazhinnaya dobyicha nefti [Downhole oil production]. M, RGU nefti i gaza im. I.M. Gubkina, 2015. 448 p.
8. Petrov N. A., Korenyako A. V., Yangirov F. N., Esipenko A. I. Ogranichenie pritoka vodyi v skvazhinah [Restriction of water inflow into wells]. Sankt-Peterburg, Nedra, 2005. 127 p.
9. Chen Z., Huan G., Ma Y. Computational methods for multiphase flows in porous media. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2006. 521p.
10. Chen Z. Finite Element Methods and Their Applications. New York: Springer, 2005. 410 p.
11. Chung T., Wang Y., Armstrong R., Mostaghimi P. Minimising the impact of sub-resolution features on fluid flow simulation in porous media // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2021. no. 207. doi: 10.1016/j.petrol.2021.109055
12. Ertekin T., Abou-Kassem J. H., King G. R. Basic applied reservoir simulation. Texas: Richardson, 2001. 421 p.
13. Kor K., Ertekin S., Yamanlar S., Altun G. Penetration rate prediction in heterogeneous formations: A geomechanical approach through machine learning // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2021. no. 207. pp. 1–14. doi: 10.1016/j.petrol.2021.109138
14. Shabro V. Finite-Difference Approximation for Fluid-Flow Simulation and Calculation of Permeability in Porous Media // Transp Porous Media. 2012. no. 94 (3). pp. 775–793. doi: 10.1007/s11242-012-0024-y
15. Shangaraeva A.I., Shevchenko D.V. Speed up of the oil saturation numerical algorithm for the plane-parallel filtration // Applied Mathematical Sciences. 2015. no. 9 (150). – pp. 7467–74. doi: 10.12988/ams.2015.510683

Recrived (надійшла) 09.10.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Лубков Михайло Валерійович (Лубков Михаил Валерьевич, Lubkov Mikhail Valerievich) – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, директор Полтавської гравіметричної обсерваторії Інституту геофізики ім. С.І. Субботіна НАН України; м. Полтава, Україна; Тел.: +38(095) 539-53-89; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2680-9508; e-mail: mikhail.lubkov@ukr.net

Захарчук Оксана Олегівна (Захарчук Оксана Олеговна, Zakharchuk Oksana Olehivna) – аспірантка кафедри нафтогазової інженерії та технологій Навчально-наукового інституту нафти і газу Національного університету «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»; м. Полтава, Україна; Тел.: +38(095) 249-12-88; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4229-1964; e-mail: oksana.zakharchuk@nupp.edu.ua.

Дмитренко Вікторія Іванівна (Дмитренко Виктория Ивановна, Dmytrenko Viktoriia Ivanivna) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри нафтогазової інженерії та технологій Навчально-наукового інституту нафти і газу Національного університету «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»; м. Полтава, Україна; Тел.: +38(095) 425-07-72; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1678-2575; e-mail: nning.DmytrenkoVI@nupp.edu.ua

Петраш Олександр Васильович (Петраш Александр Васильевич, Petrash Oleksandr Vasyliovych) – кандидат технічних наук, доцент кафедри нафтогазової інженерії та технологій Навчально-наукового інституту нафти і газу Національного університету «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»; м. Полтава, Україна; ORCID: http://orcid.org/0000-0001-8151-6460; e-mail: nning.petrash2@nupp.edu.ua.

UDK 666.266.6.01 doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.11

O. V. SAVVOVA, O. I. FESENKO, H. K. VORONOV, E. S. O. BAIRAMOV

MODERN TECHNOLOGIES FOR THE MANUFACTURE OF GLASS-CERAMIC DENTAL PROSTHESES

The relevance of the problem of improving the quality of life and protecting human health in the context of the successful development of the modern society was presented. A literary review of well-known modern technologies for the design and manufacture of dental prostheses was carried out, as well as the leading domestic and foreign companies that were engaged in this were given. The history of the development of materials for obtaining clinical restorations (crowns, inlays, onlays, etc.) was considered and the main directions of the development of innovative ceramic materials for dental prosthetics were outlined. Based on the analysis of the properties of various types of materials for dental prosthetics, the prospects of using glass-ceramic materials in the development of dental prostheses have been substantiated. The chemical compositions of lithium silicate glasses for the synthesis of the glass matrix have been developed and the technological parameters for the production of glass-ceramic dental prostheses have been selected ($T_{gl.\ melting}$ = 1350–1400 °C, $T_{heat\ treatment}$ = 600–650 °C). Preliminary heat treatment before the formation of products ensures the formation of the required number of the nucleus of crystalline phase and the prerequisites for creating a volume crystallized structure under conditions of short-term heat treatment. The glass-ceramic prosthesis with a formed interpenetrating sitallized structure was obtained by the method of hot pressing with a short exposure (18-20 min). It was found that the obtained glass-ceramic material containing lithium disilicate as a crystalline phase in an amount of 40-60 vol. %, had high values of bending strength (σ = 400 MPa) and fracture toughness. The indicated mechanical properties of the developed materials, along with the approximate values of their modulus of elasticity to natural teeth, will significantly extend the service life of products under conditions of significant alternating loads that arise during the chewing cycle. A comparative assessment of the competitiveness of the developed dental prostheses based on lithium disilicate with world analogues was carried out, in particular the products of Ivoclar Vivadent and Vita Zahnfabrik, in terms of the main operational parameters. The positive effect of the introduction of domestic developed glass-ceramic dental prostheses to reduce import dependence has been determined.

Keywords: dental prostheses, glass-ceramic materials, glass matrix, technological parameters, hot pressing, lithium disilicate.

О. В. САВВОВА, О. І. ФЕСЕНКО, Г. К. ВОРОНОВ, Е. С. О. БАЙРАМОВ

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ СКЛОКЕРАМІЧНИХ СТОМАТОЛОГІЧНИХ ПРОТЕЗІВ

Представлено актуальність питань поліпшення якості життя та охорони здоров'я людини в розрізі успішного розвитку сучасного суспільства. Проведено літературний огляд відомих сучасних технологій проектування та виготовлення стоматологічних протезів, а також наведено передові вітчизняні та закордонні компанії, які цим займаються. Розглянуто історію розвитку матеріалів для одержання клінічних реставрацій (коронок, вставок, накладок тощо) та означено основні напрямки розробок інноваційних керамічних матеріалів для зубопротезування. На основі проведеного аналізу властивостей різних видів матеріалів для зубопротезування обгрунтовано перспективність застосування склокерамічних матеріалів при розробці стоматологічних протезів. Розроблено хімічні склади літійсилікатних стекол для синтезу скломатриці та обрано технологічні параметри одержання склокерамічних стоматологічних протезів ($T_{варки}$ = 1350–1400 °C, $T_{термообробки}$ = 600–650 °C). Попередня термічна обробка перед формуванням виробів забезпечує утворення необхідної кількості зародків кристалічної фази та передумови для створення об'ємнозакристалізованої структури в умовах короткотривалої термічної обробки. За методом гарячого пресування з короткотривалою витримкою (18–20 хв) було одержано склокерамічний протез зі сформованою взаємопроникною ситалізованою структурою. Встановлено, що отриманий склокерамічний матеріал, який містив в якості кристалічної фази дисилікат літію у кількості 40–60 об. %, відрізнявся високими значеннями міцності на згин (σ = 400 МПа) та в'язкості руйнування. Вказані механічні властивості розроблених матеріалів поряд з наближеними значеннями їх модуля пружності до природних зубів дозволять суттєво подовжити термін експлуатації виробу в умовах значних знакозмінних навантажень, які виникають в процесі жувального циклу. Проведено порівняльну оцінку конкурентоздатності розроблених стоматологічних протезів на основі дисилікату літію зі світовими аналогами, зокрема продукції компаній Ivoclar Vivadent та VITA Zahnfabrik за основними експлуатаційними параметрами. Визначено позитивний ефект від впровадження вітчизняних розроблених склокерамічних стоматологічних протезів задля зниження імпортозалежності.

Ключові слова: стоматологічні протези, склокристалічні матеріали, скломатриця, технологічні параметри, гаряче пресування, дисилікат літію.

© O. V. Savvova, O. I. Fesenko, H. K. Voronov, E. S. O. Bairamov, 2021

О. В. САВВОВА, А. И. ФЕСЕНКО, Г. К. ВОРОНОВ, Э. С. О. БАЙРАМОВ

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ ПРОТЕЗОВ

Представлена актуальность вопросов улучшения качества жизни и охраны здоровья человека в разрезе успешного развития современного общества. Проведен литературный обзор известных современных технологий проектирования и изготовления стоматологических протезов, а также приведены передовые отечественные и зарубежные компании, которые этим занимаются. Рассмотрена история развития материалов для получения клинических реставраций (коронок, вставок, накладок и т.д.) и обозначены основные направления разработок инновационных керамических материалов для зубопротезирования. На основании проведеного анализа свойств различных видов материалов для зубопротезирования обоснована перспективность применения стеклокерамических материалов при разработке стоматологических протезов. Разработаны химические составы литийсиликатных стекол для синтеза стекломатрицы и выбраны технологические параметры получения стеклокерамических стоматологических протезов ($T_{варки}$ = 1350–1400 °С, $T_{термообработки}$ = 600–650 °С). Предварительная термическая обработка перед формированием изделий обеспечивает образование необходимого количества зародышей кристаллической фазы и предпосылки для создания объёмнозакристаллизованной структуры в условиях кратковременной термической обработки. По методу горячего прессования с кратковременной выдержкой (18-20 мин) был получен стеклокерамический протез со сформировавшейся взаимопроникающей ситаллизированной структурой. Установлено, что полученный стеклокерамический материал, содержащий в качестве кристаллической фазы дисиликат лития в количестве 40-60 об. %, отличался высокими значениями прочности на изгиб (σ = 400 МПа) и вязкости разрушения. Указанные механические свойства разработанных материалов наряду с приближенными значениями их модуля упругости к естественным зубам позволят существенно продлить срок эксплуатации изделий в условиях значительных знакопеременных нагрузок, которые возникают в процессе жевательного цикла. Проведена сравнительная оценка конкурентоспособности разработанных стоматологических протезов на основе дисиликату лития с мировыми аналогами, в частности продукцией компаний Ivoclar Vivadent и VITA Zahnfabrik, по основным эксплуатационным параметрам. Определен положительный эффект от внедрения отечественных разработанных стеклокерамических стоматологических протезов для снижения импортозависимости.

Ключевые слова: стоматологические протезы, стеклокристаллические материалы, стекломатрица, технологические параметры, горячее прессование, дисиликат лития.

Introduction.

Ensuring health protection is an integral part of the successful development of the legal community. After all, the state is responsible to the existing and future generations for the level of their health and the preservation of the gene pool of the nation. The modern world is experiencing a real epidemic of chronic noncommunicable diseases associated with an unhealthy lifestyle, unbalanced nutrition, low physical activity and other factors. Important health care is to ensure effective medical treatment in the event of conflicts, wars, natural disasters and epidemics. The priority for the sustainable development of Ukraine is to improve the existing and introduction of innovative technologies and materials in the field of health and medicine. This is especially important in the COVID-19 pandemic and armed conflict in the Donbas region. The need to ensure the dental health of the community population is one of the key aspects of ensuring social protection of the population.

Today in the world in the field of modern dentistry, there is a constant development and improvement of technologies and materials. However, in Ukraine, despite the high scientific potential and the raw materials base, most of the major domestic firms (Kristar-Trade LLC, Interdent, Dentalith, Antas and others), which are engaged in the manufacture of ceramic dental prostheses, use foreign technologies and materials. Such materials are very expensive and cannot be accessible to a significant part of the country's population. In Ukraine, well-known manufacturers of dental materials are mainly their profile for the development of plastic teeth (Stoma JSC) or metal implants that do not satisfy the growing needs of the population in high-quality dental materials.

Literature review.

Modern technologies for designing and manufacturing dental prostheses

For the design and manufacture of dental prostheses, computer cutting and polishing methods CAD / CAM (Computer Assisted Design / Computer Aided Manufacturing) [1] and 3D printing [2, 3] are widely used due to the high accuracy of such technologies compared to traditional manual manufacture. The practical application of additive 3D technologies in dentistry allows typing individual crowns, kapps and dentures of teeth [2, 4].

Among the modern methods of making dental prostheses, CAD / CAM technology was taken important place. Most presently known CAD / CAM systems based on automated production of dentures by cutting [1, 5]. This system is known for high performance and relative ease of operation, which allows you to significantly reduce the cost of training specialists and increase productivity. The system is distinguished by reliability and stability even with daily processing of complex materials from solid materials.

The following programs in CAD / CAM technologies are widely known [6].

Exocad Dental CAD. One of the most popular programs that accelerates the process of treatment and helps to produce implant models. It has open access and compatible with many types of equipment.

Dental System 3Shape. One of the best CAD / CAM programs in dentistry is designed in Denmark. In addition to the main option, it is possible to supplement the program by the plugin, which provides additional features of 3D modeling and prototyping.

Planmeca ProMax 3D. The system supports many functions that help in 2D and 3D visualization of objects, design and processing of scanned material. Compatible with various operating systems.

An important aspect of the quality of prosthetics is to ensure high functional and aesthetic requirements for dental prostheses with prosthetic minimum time. The most promising should be considered a CEREC (Chairside Economical Restorations of Esthetic Ceramics) technique, which allows the dentures without attracting laboratory resources directly in the patient's chair for one visit, is the so-called «chair-restoration» [1]. Then, with the help of a special computer simulation program (CAD-module), the restoration is constructed [7].

The next step is to send the obtained restoration to the cutting program (CAM module). The ceramic or plastic block is fixed by the operator in the holder of the cutting machine, and the restoration (dental crowns) is smashed under water cooling. After removal, the surface of the restoration is made and fit the ceramic substrate in the oral cavity, the shape is checked, grappling to adjacent teeth and color shade for compliance with the color of adjacent teeth.

The final stage of the CAD / CAM technology includes: individualization of the restoration with the help of paints and glazing with a firing in a low-temperature furnace (if necessary), polishing the product with special sets of polys, rubber bands and pastes in accordance with the selected material, fixation of the permanent restoration on the adhesive protocol by composite cement.

Method of sintering ceramics (Fortess, Otec-HSP).

Ceramic mass is applied directly to a refractory stamp. The mass is dried and burnt in a vacuum furnace. On the first layer of ceramics are applied several layers of ceramic mass to reproduce features of the form of natural teeth [8].

The sintering method has a disadvantage − inaccurate addition of edges of different layers of ceramics, which is associated with a high shrinkage of ceramic mass during the firing process (30-40%). For this reason, the process of casting glass ceramics is used. In the dental market, it is represented by several manufacturing technologies fully anatomic crowns from zirconium dioxide.

The Prettau technology involves the use of original materials from Zirkonzahn with high transparency. Modeling and cutting is performed on the CAD / CAM system Zirkonzahn. All constructions are made of raw, non-dynamic zirconium dioxide, painted without oxidative dyes, and Prettau's full-oxidic designs are painted along a specially designed map of the Aquarell Prettau dyes.

Another similar method of manufacturing full anatomical crowns from zirconium dioxide represents the German company Dental Direkt. ZX-CUT BACK technology consists of two components: zirconium dioxide with increased translucency (ability to skip light) DD Cube X² and without third-generation oxide paints − DD Bio Zx² Monolith Zero. The latter is a water-based paint, which is not inferior to acid dyes according to its operational properties.

Construction ceramic and glass materials for dentistry

The history of the development of materials that are obtained by cutting, began in 1985, when a clinical restoration was made with a clinical restoration from feldspathose ceramics on CAD / CAM technologies on the CEREC (Sirona) apparatus [7]. Feldspar «cold» ceramics did not yield their positions until the beginning of the new millennium, until in 2005 lithium disilicate was widely used for CAD / CAM technologies [8]. The blocks had a blue-lilac color due to the overwhelming presence of lithium metasilicate crystals. The presence of lithium metasilicate in the initial blocks ensured their lower hardness compared to blocks made of lithium disilicate, and, as a consequence, its better machinability and less wear of cutting elements. The crown was milled in this color, and then firing was carried out in a low-temperature furnace, during which lithium metasilicate was converted into lithium disilicate. At the same time, the restoration acquired a color similar to the hard tissues of natural teeth and increased (in comparison with feldspar ceramics) strength [9].

All-ceramic restorations, with their undeniable advantages (biocompatibility, aesthetics, chameleon effect, etc.), had their disadvantages in certain clinical situations [10]. In some cases (for example, with insufficient polishing), increased abrasion of an intact antagonist tooth was observed as a result of microabrasion and a lack of elasticity of the ceramic restoration. In 2007 they returned to composites.

New 2013 was marked by the introduction of hybrid ceramics into clinical practice. VITA ENAMIC (VITA

Zahnfabrik) is the world's first dental hybrid ceramic with a double mesh structure. Hybrid ceramics are now a porous ceramic matrix, the pores of which are filled with a polymer material [11]. The inorganic part of the ceramics is about 86 % by weight, the organic part is about 14%. The dominant ceramic mesh structure in the material is reinforced with a polymer mesh, both mesh being interpenetrating. As a result, VITA ENAMIC, a hybrid material for clinical CAD / CAM restorations, combines the advantages of both ceramics and composition [12]. Hybrid ceramics after adhesive cementation, in addition to being load-resistant, are also characterized by exceptional elasticity. VITA ENAMIC in its properties is as close as possible to the natural tissues of teeth (hybrid ceramics has an elasticity of 30 GPa, a natural tooth – 13–30 GPa) and, due to the transitional light transmission, reproduces the natural play of colors.

One of the promising directions in the creation of modern dental prostheses, including hybrid ceramics, is the use of glass-composite materials as a mineral component, which are distinguished by extremely high fracture toughness. This is achieved due to the formation of an interpenetrating sitallized structure of glass-composite materials due to directional crystallization of nanosized crystalline phases. Along with this, the presence of an elastic glass phase in the structure of glass-composite materials will bring their elastic properties and hardness closer to the corresponding properties of natural teeth and ensure their opalescence.

Purpose of work. The aim of this work is evaluation of promising the technology for the production of glass-ceramic dentures.

To achieve it, the following tasks were set:

– analysis of the state of the art of social, medical and material science foundations of dental prosthetics in Ukraine;

– comparison of modern technologies for the design and manufacture of dental prostheses;

– determination of the most promising structural ceramic and glass materials for dentistry;

– the choice of technology for the production of glass-ceramic materials and the development of dental prostheses.

The results and discussion.

For the synthesis of the glass matrix, the compositions of lithium silicate glasses with an oxide content were selected., % by weight: SiO_2 50,0–71,8; Li_2O 11,0–20,0; Al_2O_3 0,1–5,0; K_2O 0,1–2,0; Na_2O 0,1–10,5; SrO 0,1–4,0; CaO 0,1–3,5; MgO 0,1–4,0; ZnO 0,1–4,0; ZrO_2 0,1–11,0; TiO_2 0,1–5,0; CeO_2 0,1–2,0; LiF 0,1–3,5; CaF_2 0,1–2,5; P_2O_5 0,1–4,0; B_2O_3 0,1–6,0; La_2O_3 0,1–4,0; Sb_2O_3 0,1–1,5 and MnO_2 0,1–4,0.

Natural raw materials, technical products and fine chemicals were used in the preparation of charge for glass preparation. Glasses were melted in corundum crucibles in a laboratory electric furnace for 6 hours: lithium silicate glasses were synthesized at temperatures of 1350–1400 °C and casting into heated graphite molds, after which they were annealed in a muffle furnace. Glass cylindrical billets based on lithium silicate glass were preliminarily kept at the stage of nucleation in the temperature range 600–650 °C for 30–60 minutes to provide the required number of crystallization centers and crystal nuclei.

The formation of the prostheses was carried out by the method of hot (high temperature) pressing, which is partially based on the investment casting technique. A potential benefit of hot pressing is the improved marginal bonding of restorations when compared to sintered restorations. As with casting metal frameworks, the restoration is waxed up and then filled with refractory molding material. The wax is burned out, and in the resulting form there is room for filling with glass ceramics.

The process of forming products marked DL st.glass using high-temperature pressing technology consists of heating the billet from a temperature of 700 °C to the softening temperature of glass materials (850–900 °C), then filling a plaster mold with molten glass and followed by a short exposure (18–20 min) and slow cooling. After high-temperature pressing, the glass-ceramic prosthesis is characterized by volumetric finely dispersed crystallization with the presence of a strong crystalline phase – lithium disilicate in an amount of 40-60 vol. %.

The glass-ceramic prosthesis, which was obtained under conditions of low-temperature two-stage heat treatment, is characterized by high flexural strength ($\sigma \geq$ 100 MPa according to ISO 6872: 2015). The high fracture toughness of the developed domestic glass-ceramic prostheses, close to the approximate values of the elastic modulus for natural teeth, will ensure a significant service life of the product under conditions of contact with the teeth by antagonists of the lateral row during the chewing cycle.

Comparative characteristics of the developed DL st.glass dental prosthesis with the products of the world leaders in dental prosthetics Ivoclar Vivadent (Liechtenstein) and VITA Zahnfabrik (D-Bad Säckingen, Germany) [9] (table 1) made it possible to establish that the developed dental prostheses are distinguished by high operational properties at the level of imported analogues.

Table 1 – Phase composition, properties and areas of application of glass-ceramic dental prostheses

Glass-ceramic dental prosthesis	Phase composition	Bending strength, MPa	Crack resistance index	Manufacturing method	Field of application
VITA ENAMIC VITA Zahnfabrik	Feldspar glass and polymer material Lava Ultimate	150–160	1.50	Baking	Tabs, overlays, veneers, crowns for the front and side sections
IPS Empress Ivoclar Vivaden	Glass phase, leucite	120–200	–	Hot pressing	Veneers, single crowns for the frontal department
E.max Press Ivoclar Vivaden	Glass phase, lithium disilicate, lithium orthophosphate	400	2.75		Crowns for front and side sections, bridge prostheses up to 3 units
DL st.glass (O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv)	Glass phase, lithium disilicate	400	8.00		

Conclusions.

Peculiarities of design and manufacture of dental prostheses by technologies of computer milling and grinding of CAD / CAM and 3D-printing are analyzed. The effectiveness of the use of glass-ceramic materials based on feldspar glass, leucite and lithium disilicate for the production of dental restorations has been established. The prospects of using the method of high-temperature pressing in obtaining glass-ceramic prostheses have been determined. Compositions of glass-ceramic materials based on lithium disilicate and technological parameters for obtaining prostheses by hot pressing have been developed. The introduction of the developed materials will increase the social protection of the population in the direction of dental services by reducing costs and reduce import dependence in the field of dental prosthetics.

References (transliterated)

1. Mel’nik A. S., Goryainova K. E., Lebedenko I. Yu. Obzor sovremennykh materialov dlya izgotovleniya keramicheskikh koronok u kresla patsienta metodom komp’yuternogo frezerovaniya. [A review of modern materials for the manufacture of ceramic crowns near a patient chair using computer milling]. Rossiyskiy stomatologicheskiy zhurnal. 2014, no. 6, pp. 24–28.
2. Shustova V. A., Shustov M. A. Primenenie 3D-tekhnologiy v ortopedicheskoy stomatologii [Application of 3D technologies in orthopedic dentistry]. Sankt-Peterburg, SpetsLit, 2016. 159 p.
3. Maksimov N. M. Primenenie AM v biotekhnologii: perspektivy i ogranicheniya (chast’ 3) [Application of AM in biotechnology: prospects and limitations (part 3)]. Additivnye tekhnologii. 2020, no. 4, pp. 31–44.
4. Khorsandi D., Fahimipour A., Abasian P. et al. 3D and 4D printing in dentistry and maxillofacial surgery: Printing techniques, materials, and applications. Acta Biomaterialia. 2021, vol. 122, pp. 26–49.
5. Obzor sistem proektirovaniya CAD/CAM/CAE / Top Dentis. URL: https://stomamart.ru/articles/obzor-sistem-proektirovaniya-cad-cam/ (accessed 10.05.2021).
6. CAD CAM systems in dentistry / 3D Print Expo. URL: https://3d-expo.ru/en/article/cad-cam-sistemi-v-stomatologii-78104 (accessed 12.05.2021).
7. Abakarov S. I., Balandina A. S., Sorokin D. V., Adzhiev K. S., Abakarova S. S., Arutyunov D. S. CAD/CAM-sistemy v stomatologii [CAD / CAM systems in dentistry]. Moskva, FGBOU DPO RMANPO, 2016. 96 p.
8. Aslan Y. U., Uludamar A., Özkan Y. Retrospective Analysis of Lithium Disilicate Laminate Veneers Applied by Experienced Dentists: 10-Year Results. The International Journal of Prosthodontics. 2019, vol. 32, no. 6, pp. 471–474.
9. Timoshenko M. V. Keramicheskie materialy [Ceramic materials]. Minsk, BGMU, 2008. 27 p.
10. Vereshchagin V. I., Khabas T. A., Kulinich E. A., Ignatov V. P. Keramicheskie i steklokristallicheskie materialy dlya meditsiny [Ceramic and glass-ceramic materials for medicine]. Tomsk, Izd-vo TPU, 2008. 151 p. URL: https://docplayer.ru/38297379-Keramicheskie-i-steklokristallicheskie-materialy-dlya-mediciny.html.
11. Jorquera G., Mahn E., Sanchez. J. P., Berrera S., Prado M. J., Bernasconi V. Hybrid Ceramics in Dentistry: A Literature Review. Journal of Clinical Research in Dentistry. 2018, vol. 1, no. 2, pp. 1–5.
12. Werling G. Gibridnaya keramika VITA ENAMIC: izgotovlenie funktsional’nykh i estetichnykh restavratsiy neposredstvenno v kresle patsienta [VITA ENAMIC hybrid ceramics: fabrication of functional and esthetic restorations directly in the patient chair]. Novoe v stomatologii. 2014, no. 6, pp. 74–81.

Список літератури

1. Мельник А. С., Горяинова К. Э., Лебеденко И. Ю. Обзор современных материалов для изготовления керамических коронок у кресла пациента методом компьютерного фрезерования. Российский стоматологический журнал. 2014, № 6. С. 24–28.
2. Шустова В. А., Шустов М. А. Применение 3D-технологий в ортопедической стоматологии. Санкт-Петербург: СпецЛит, 2016. 159 с.
3. Максимов Н. М. Применение АМ в биотехнологии: перспективы и ограничения (часть 3). Аддитивные технологии, 2020, № 4. С. 31–44.
4. Khorsandi D., Fahimipour A., Abasian P. et al. 3D and 4D printing in dentistry and maxillofacial surgery: Printing techniques,

materials, and applications. Acta Biomaterialia. 2021. Vol. 122. PP. 26–49.

5. Обзор систем проектирования CAD/CAM/CAE / Top Dentis. URL: https://stomamart.ru/articles/obzor-sistem-proektirovaniya-cad-cam/ (дата звернення 10.05.2021).
6. CAD CAM systems in dentistry / 3D Print Expo. URL: https://3d-expo.ru/en/article/cad-cam-sistemi-v-stomatologii-78104 (дата звернення 12.05.2021).
7. Абакаров С. И., Баландина А. С., Сорокин Д. В., Аджиев К. С., Абакарова С. С., Арутюнов Д. С. CAD/CAM-системы в стоматологии. Москва: ФГБОУ ДПО РМАНПО, 2016. 96 с.
8. Aslan Y. U., Uludamar A., Özkan Y. Retrospective Analysis of Lithium Disilicate Laminate Veneers Applied by Experienced Dentists: 10-Year Results. The International Journal of Prosthodontics. 2019. Vol. 32, № 6. PP. 471–474.
9. Тимошенко М. В. Керамические материалы. Минск: БГМУ, 2008. 27 с.
10. Верещагин В. И., Хабас Т. А., Кулинич Е. А., Игнатов В. П. Керамические и стеклокристаллические материалы для медицины. Томск: Изд-во ТПУ, 2008. 151 с. URL: https://docplayer.ru/38297379-Keramicheskie-i-steklokristallicheskie-materialy-dlya-mediciny.html.
11. Jorquera G., Mahn E., Sanchez. J. P., Berrera S., Prado M. J., Bernasconi V. Hybrid Ceramics in Dentistry: A Literature Review. Journal of Clinical Research in Dentistry. 2018. Vol. 1, № 2. PP. 1–5.
12. Werling G. Гибридная керамика VITA ENAMIC: изготовление функциональных и эстетичных реставраций непосредственно в кресле пациента. Новое в стоматологии. 2014, № 6. С. 74–81.

Received (надійшла) 12.10.2021

About the Authors / Відомості про авторів / Сведения об авторах

Savvova Oksana Viktorivna (Саввова Оксана Вікторівна, Саввова Оксана Викторовна) – D. Sc. in Engineering, professor, O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, professor of the department of chemical engineering and integrated technologies; Kharkiv, Ukraine; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6664-2274 e-mail: savvova_oksana@ukr.net.

Fesenko Oleksii Igorovych (Фесенко Олексій Ігорович, Фесенко Алексей Игоревич) – PhD in Technical Sciences, O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, senior lecturer of the department of chemical engineering and integrated technologies; Kharkiv, Ukraine; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3888-9493

e-mail: fesenco_alex@ukr.net.

Voronov Hennadii Kostiantynovych (Воронов Геннадій Костянтинович, Воронов Геннадий Константинович) – PhD in Technical Sciences, associate professor, O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, associate professor of the department of chemical engineering and integrated technologies; Kharkiv, Ukraine; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1205-8608 e-mail: voronov1976@ukr.net.

Bairamov Emin Salekh Ohly (Байрамов Емін Салех Огли, Байрамов Эмин Салех Оглы) – O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, student of the educational and scientific institute of construction and civil engineering; Kharkiv, Ukraine; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0944-1534 e-mail: Emin.Bairamov@kname.edu.ua.

UDC 538.931 doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.12

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

THE INFLUENCE OF SINGLY CHARGED IONS ON THE TRANSLATIONAL MOTION OF MOLECULES IN EXTREMELY DILUTE AMIDE SOLUTIONS

The type of short range solvation of Li^+, Na^+ K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Cl^- , Br^-, I^-, ClO_4^- ions has been determined and analyzed in formamide (FA), N-methylformamide (MFA), N-dimethylformamide (DMF) at 298.15 K. In order to determine the type of ion solvation we used familiar-variable quantitative parameter ($\overline{d} - r_i$), where $\overline{d}$ is the translational displacement length of ion, r_i is its structural radius. It was found that the difference ($\overline{d} - r_i$) is equal to the coefficient of attraction friction (CAF) of ions normalized to the solvent viscosity and hydrodynamic coefficient. The sign of the CAF is determined by the sign of the algebraic sum of its ion-molecular and intermolecular components. In amide solutions the studied cations are cosmotropes (positively solvated (($\overline{d} - r_i$) > 0), structure-making ions) and anions are chaotropes (negatively solvated (($\overline{d} - r_i$) < 0), structure-breaking ions). In the amide series, regardless of the sign ($\overline{d} - r_i$), the near-solvation enhances, which can be explained by the weakening of the specific interaction between the solvent molecules. The decrease of $\overline{d}$ and respectively ($\overline{d} - r_i$) with increasing cation radius in a given solvent is the result of weakening of its coordinating force due to the decrease of charge density in the series Li^+–Na^+–K^+–Rb^+–Cs^+. The increase of $\overline{d}$ (and ($\overline{d} - r_i$), correspondingly) for the ions studied in the series FA- MFA-DMF can be explained by the weakening of intermolecular interactions in this series, which leads to the strengthening of solvation. It was found that for the halide ions in the series FA-MFA-DMF the regular growth of $\overline{d}$ parameter is explained by the weakening of the solvent structure. It was shown that Li^+ ion with the lowest diffusion coefficient among cations and the highest $\overline{d}$ value forms kinetically stable complexes in amide solutions.

Keywords: monatomic ions, diffusion, diffusion displacement length, positive and negative solvation, amides

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

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ ОДНОЗАРЯДНИХ ІОНІВ НА ПОСТУПАЛЬНУ РУХОМІСТЬ МОЛЕКУЛ В ГРАНИЧНО РОЗБАВЛЕНИХ АМІДНИХ РОЗЧИНАХ

Встановлено та проаналізовано тип ближньої сольватації іонів Li^+, Na^+ K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Cl^- , Br^-, I^-, ClO_4^- в формаміді (ФА), N-метілформаміде (МФА), N,N -діметілформаміде (ДМФА) при 298,15 К. Для визначення типу сольватації іонів використаний обгрунтований нами знакозмінний кількісний параметр ($\overline{d} - r_i$), де $\overline{d}$ - довжина трансляційного зміщення іона, r_i - його структурний радіус. Встановлено, що різниця ($\overline{d} - r_i$) дорівнює коефіцієнту атракціонного тертя (КАТ) іонів, нормованому на в'язкість розчинника і гідродинамічний коефіцієнт. Знак КАТ визначається знаком алгебраїчної сумі його іон-молекулярної і міжмолекулярної складових. У амідних розчинах вивчені катіони-космотропи (сольватовані позитивно (($\overline{d} - r_i$)> 0), іони-структуроутворювачі), а аніони-хаотропи (негативно сольватовані (($\overline{d} - r_i$) <0) іони - руйнівники структури). В ряду амідів незалежно від знака ($\overline{d} - r_i$) посилюється ближня сольватація, що пояснюється послабленням специфічної взаємодії між молекулами розчинника. Зменшення $\overline{d}$ і відповідно ($\overline{d} - r_i$) зі зростанням радіуса катіона в окремо взятому розчиннику є результатом послаблення його координуючої сили внаслідок зменшення густини заряду в ряду Li^+–Na^+–K^+–Rb^+–Cs^+ . Збільшення $\overline{d}$ (відповідно і ($\overline{d} - r_i$)) для досліджених іонів в ряді амідів ФА– МФА – ДМФА можна пояснити послабленням в цьому ряді міжмолекулярних взаємодій, що зумовлює посилення сольватації. Установлене для галогенід-іонів в ряді ФА – МФА – ДМФА закономірне зростання параметра $\overline{d}$ пояснюється зменшенням структурованості розчинника. Показано, що іон Li^+ з найменшим коефіцієнтом дифузії і найбільшим значенням $\overline{d}$ утворює кінетично стабільні комплекси в амідних розчинах.

Ключові слова: одноатомні іони, дифузія, довжина дифузійного зміщення, негативна сольватація, аміди.

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

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ОДНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ НА ПОСТУПАТЕЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ В ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ АМИДНЫХ РАСТВОРАХ

Установлен и проанализирован тип ближней сольватации ионов Li^+, Na^+ K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Cl^- , Br^-, I^-, ClO_4^-в формамиде (ФА), N-метилформамиде (МФА), N, N -диметилформамиде (ДМФА) при 298,15 К. Для определения типа сольватации ионов использован обоснованный нами знакопеременный количественный параметр ($\overline{d} - r_i$), где $\overline{d}$ – длина трансляционного смещения иона, r_i –его структурный ра-

© V.I. Bulavin, I.N. Vyunnik, A.V. Kramarenko, A.I. Rusinov, 2021

диус. Установлено, что разность ($\bar{d} – r_i$) равна коэффициенту аттракционного трения (КАТ) ионов, нормированному на вязкость растворителя и гидродинамический коэффициент. Знак КАТ определяется знаком алгебраической суммы его ион-молекулярной и межмолекулярной составляющих. В амидных растворах изученные катионы– космотропы (сольватированы положительно (($\bar{d} – r_i$) > 0), ионы-структурообразователи), а анионы – хаотропы (отрицательно сольватированные (($\bar{d} – r_i$) < 0) ионы – разрушители структуры). В ряду амидов независимо от знака ($\bar{d} – r_i$) усиливается ближняя сольватация, что объясняется ослаблением специфического взаимодействия между молекулами растворителя. Уменьшение $\bar{d}$ и соответственно ($\bar{d} – r_i$) с ростом радиуса катиона в отдельно взятом растворителе является результатом ослабления его координирующей силы вследствие уменьшения плотности заряда в ряду Li^+–Na^+–K^+–Rb^+–Cs^+. Увеличение $\bar{d}$ (соответственно и ($\bar{d} – r_i$) для исследованных ионов в ряде амидов ФА– МФА – ДМФА можно объяснить ослаблением в этом ряду межмолекулярных взаимодействий, что приводит к усилению сольватации. Установлено для галогенид-ионов в ряде ФА - МФА - ДМФА закономерный рост параметра $\bar{d}$ объясняется уменьшением структурированности растворителя. Показано, что ион Li^+ с наименьшим среди катионов коэффициентом диффузии и наибольшим значением $\bar{d}$ образует кинетически стабильные комплексы в амидных растворах.

Ключевые слова: одноатомные ионы, диффузия, длина диффузионного смещения, отрицательная сольватация, амиды.

1 Introduction.

In our study of the effect of single-charged ions of various nature on the mobility of the closest molecules of solvents with a spatial network of H-bonds (H_2O, ethylene glycol (EG), formamide (FA)) we have obtained a number of important regularities: 1) in solvents with homonuclear H-bonds (H_2O, EG) (O – H · · · O), a correlation between the sign of the deviation of the discrete diffusion displacement length ($\bar{d}$) from the ion structural radius (r_i) as ($\bar{d} – r_i$) and its solvation according to Samoilov [4] was established; 2) as opposed to solvents with homonuclear H-bonds where Li^+, Na^+, F^- ions behave as cosmotropes [5] and K^+, Rb^+, Cs^+, Cl^-, Br^-, I^- ions behave as chaotropes [5], in formamide alkali metal cations are cosmotropes and Cl^-, Br^-, I^- are chaotropes. Some specificity of the influence of single-atom uniquely charged ions on FA found experimentally was explained by qualitatively different structure of the molecule and fragment of the heteronuclear H-bond (N – H · · · O) as a structural element for building the spatial lattice. The established correlation was used to develop quantitative criteria for positive (1) and negative ion solvation:

$$(\bar{d} – r_i) > 0, \quad (1)$$

$$(\bar{d} – r_i) < 0 \quad (2)$$

The existence of this correlation allows the difference ($\bar{d} – r_i$) to be used as a measure of near-solvation and makes it possible to interpret the results obtained on the basis of the basic statements of the molecular-kinetic approach of Samoilov [4], successfully developed by Rodnikova [6] for solvents with a spatial H – H bond mesh. The ($\bar{d} – r_i$) difference was called in [1] as a deviation from the Stokes-Einstein law (SEL). This law is strictly satisfied for the model of a rigid spherical ion moving in a continuous fluid medium (continuum). The latter is characterized by a macroscopic viscosity value (η_0). The criterion for the SEL is the following condition: ($\bar{d} – r_i$) = 0, i.e. $\bar{d} = r_i$. This condition characterizes the complete absence of ion solvation. Physically, the length of translational displacement of the ion is equal to its radius. Real cases of Stokes-Einstein law $\Delta E_i = 0$ [4], ($\bar{d} – r_i$) = 0 [1] correspond to the phenomenon of transition from negative to positive solvation and are explained by the compensation of opposite contributions from short-range ion-molecular (I – M) and intermolecular (M – M) interactions to the near-solvation characteristics.

The choice of the difference ($\bar{d} – r_i$) as a measure of the effect of the ion on the mobility of the solvent molecules closest to it was justified in [7] using the coefficient of friction, the value of which depends on the nature of the force acting on the ion. Following Wolynes [8], we represent the total coefficient of friction (ς) in the form of viscous (ς_V) and attraction (ς_{at}) components:

$$\varsigma = \varsigma_V + \varsigma_{at} \quad (3)$$

Then represent the total coefficient of friction through the diffusion coefficient of the ion (D_i^0):

$$\varsigma = \frac{kT}{D_i^0} = f\bar{d}\eta_0, \quad (4)$$

where η_0 is the solvent viscosity.

The viscosity coefficient of friction (ς_V) is described by the following equation:

$$\varsigma_V = fr_i\eta_0 \quad (5)$$

In equations (3) and (4) the factor f was taken [7] to be 6π for the hydrodynamic sticking condition and 4π for the sliding condition. Taking into account (4) i (5) for $\varsigma_{ат}$ we have:

$$\varsigma_{ат} = f\bar{d}\eta_0 - fr_i\eta_0 = f\eta_0(\bar{d} - r_i) \quad (6)$$

The ς_{at} coefficient (the so-called coeffitient of attraction friction, or CAF) contains all the information

about the effect of the ion on the mobility of the solvent molecules closest to it, except that described by Stokes' law (5)

Thus, the difference ($\bar{d} - r_i$) follows from the difference between the total and viscous friction coefficients, respectively characterised by the parameters $\bar{d}$ and r_i. According to equation (6) the difference ($\bar{d} - r_i$) is actually equal to the attraction coefficient of friction normalized to $f\eta_0$. The mechanism of the effect of the ion on the translational motion of the solvent molecules nearest to it has not yet been known. However, it should be based on the phenomenon of near-solvation of ions, which is described by Samoilov [4] by values of ΔE_i and τ_i / τ_0 calculated from experiment.

Our proposed approach [1-3, 7] to study the influence of ions on near-solvation is not based on the Walden rule, but on a deviation from the Stokes-Einstein law.

In contrast to $\bar{d}$, the difference ($\bar{d} - r_i$) is a sign-variable quantity, consistent with experiment [1]. We consider the $\bar{d}$ parameter [7] as a microscopic characteristic of the length of some discrete displacement that an ion passes between two equilibrium positions over a characteristic time (τ). It is a real and well reproducible value in experiment, quantitatively accounting for the macroscopic characteristics of the ion in solution (D_i^0) and solvent (η_0) [1].

CAF was used in [9] as a quantitative measure of the effect of an ion on the dynamics of nearby water molecules due to ion-molecular and intermolecular interactions according to Samoilov's views [4]. Later [10] the constituents of CAF were also defined:

$$\varsigma_{\text{at}} = \varsigma_{at}^{MM} + \varsigma_{at}^{IM} \tag{7}$$

Among the most important results of the analysis of the components of the attraction friction coefficient was the establishment [10] of their opposite signs ($\varsigma_{at}^{IM} > 0$, $\varsigma_{at}^{MM} < 0$) for single charge ions in water and *n*-alcohols. The intermolecular component of the CAF (ς_{at}^{MM}) has a negative value independently of the solvation of the ion and of the solvent. The opposite signs of the ς_{at} components probably correspond to different sign energy effects of the exchange processes of water molecules between the primary solvation shell (PSS) of ions and pure water associates.

It was interesting to use the approach we developed to investigate the influence of single-charged ions of different nature on the mobility of molecules in the series of amides: FA – MFA – DMFA, solvents of the same class but with different degrees of structuring. The latter in amides is determined by the structure of the reactive fragments of the molecule: the carbonyl and amino groups bonded together. All of the amides named have a carbonyl group. So, acceptors (cations, molecules with acceptor groups) will be coordinated through the oxygen atom of the carbonyl group in all solvents. However, the molecules of these solvents differ in the substituents at the nitrogen atom. In the series under consideration, the number of hydrogen atoms in the amino group and therefore in the molecule decreases (respectively, 2, 1, 0). The gradual introduction of methyl groups instead of H atoms into the H–N–H group of formamide leads to a significant change in the amide properties in the FA – MFA – DMF series (see Table 1).

Unsubstituted primary formamide is a solvent with a spatial network of H-bonds capable of solvation of both cations and anions. Unlike FA monomethylamide MFA does not form a spatial network of H-bonds. However, there are H-bonds between its molecules. Average number of H-bonds per molecule of MFA is 1.79; 1.89, and for FA 3.43 [11]. The H-bond system in MFA consists of weakly branched chains which, in fact, leads to the decrease of its viscosity by half in comparison with FA (Table 1).

A relative permittivity growth (ε) at the introduction of one methyl group into a formamide molecule instead of H atom is explained both by the absence of spatial network of H-bonds in MFA, and causes an increase of molecules rotational mobility and formation of cyclic dimers with antiparallel orientations of dipole moments. The latter causes a decrease in the Kirkwood correlation factor.

DMF is a typical aprotic solvent. According to several authors [12,13] liquid DMF has no associations formed due to specific interactions (donor-acceptor and H-bonds) between the molecules. DMF molecules form linear associations due to Van der Waals forces which are more stable than cyclic dipole-dipole ones.

2. Calculations

The methodology for calculating the length of the discrete ion translational displacement has been described earlier [1]. The calculation was carried out for T = 298.15 K using equation (9):

$$\bar{d} = \frac{kT}{6\pi D_i^0 \eta_0}, \tag{8}$$

where k is Boltzmann constant. The ion diffusion coefficient D_i^0 in amide solutions was calculated from equation

(9), using experimental data on the limiting molar electric conductivity of ions (λ_i^0) [11]:

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F^2}\lambda_i^0, \quad (9)$$

where R is the gas constant, z_i is the ion charge, F is Faraday number.

Values of viscosity of solvents are taken from [11] (Table 1). Values of $\overline{d}$ and D_i^0 calculated from equations (8) and (9) for singly charged ions under consideration are given in Tables 2-4. There are also presented values of λ_i^0 and the structural radius of ions (r_i), the parameter ($\overline{d} - r_i$), and the value of the generalized momentum of ions $m_i^{об}$ [7].

The value of ς_{at} was calculated from equation (6) using the obtained values of the parameter ($\overline{d} - r_i$) for single-charged ions in amide solutions (FA, MFA and DMF).

Equation (7) was used to separate CAF as a measure of the effect of ions on solvent molecules. The CAF component ς_{at}^{MM} was estimated using equation [10]:

$$\varsigma_{at}^{MM} = \frac{\Delta G_{MM}^*}{D_S N_A}, \quad (10)$$

where D_S is the self-diffusion coefficient of the solvent, ΔG_{MM}^* is the change of Gibbs energy of short-range interaction of solvent molecules, which are close to ions, with their neighbours at some distance from the ion, N_A is the Avogadro number.

The calculated by equation (7) values of CAF ς_{at}^{IM} component for singly charged ions in amide solutions (FA, MFA, DMF) at 298.15 K are given in Tables 2-4. Table 1 shows the values of the CAT component for the solvents mentioned above.

3. Analysis of calculation results

The following regularities and facts are established analyzing the results of the calculation:

1. The value of $\overline{d}$ for singly charged ions in FA, MFA, DMF depends on the structural radius of the ion (except negatively solvated ions), on its charge sign and on the solvent.

2. In investigated amides as well as in water [1] and ethylene glycol [2] $\overline{d}$ parameter decreases with increasing structural radius of ion in series of $Li^+ – Na^+ – K^+ – Rb^+ – Cs^+$ cations, what witnesses the electrostatic component of solvate ion shells formation nature. At the same time in the series of $Cl^- – Br^- – I^-$ anions the $\overline{d}$ value practically remains constant.

3. The detected increase of $\overline{d}$ for cations in series FA – MFA – DMF shows the weakening of structural influence of ion on solvent in contrast to anions whose influence on solvent does not depend on the size of $Cl^- – Br^- – I^-$ anion.

4. For the considered ions in FA, MFA and DMF at 298.15 K the Stokes-Einstein law is not satisfied: ($\overline{d}$ – r_i) ≠ 0. By the sign of the criterion ($\overline{d} - r_i$) the ions can be classified into cosmotropes ($\overline{d} - r_i$) > 0 and chaotropes ($\overline{d} - r_i$) < 0. In the amides studied, the cations behave as cosmotropes. Their structure-making effect in the $Li^+ – Na^+ – K^+ – Rb^+ – Cs^+$ series decreases. Structure-breaking ability of anions increases with the increase of their radius.

5. In the series FA – MFA – DMF regardless of the sign of the solvent effect criterion ($\overline{d} - r_i$) the near solvation increases, which can be explained by the weakening of specific interaction between the solvent molecules.

6. The revealed negative values ($\overline{d} - r_i$) < 0 and ς_{am} < 0 for the anions (Br^-, I^-, ClO_4^-) in aprotic DMF can be explained in the framework of Samoilov's concept [4] taking into account not only the specificity of the interaction between the solvent molecules but also the specificity of these ions influence on the solvent. The fact of the influence of these anions on the solvent is still remarkable.

7. The contributions to CAF regardless of the type of solvation of ions (($\overline{d} - r_i$) > 0, ($\overline{d} - r_i$) < 0) in FA, MFA and DMFA have opposite signs: ς_{am}^{MM} > 0, ς_{am}^{IM} > 0 The sign of CAF (see Tables 2-4) according to equation (7) is determined by the sign of the prevailing component and according to equation (7) coincides with the ($\overline{d} - r_i$) sign. The small negative value of the contribution ς_{am}^{MM} = –20.204 kg·s^{-1} in DMF is probably due to low dielectric constant (Table 1). By the way, the dependence of the CAT component on the value of the inverse dielectric constant of the studied amides (1/ε) is described by a straight line with a correlation coefficient of 0.9957.

4. Discussion

At explaining the results of investigation the solvation of uniquely charged ions in amides with different degree of structure was considered in accordance with the views of Samoilov [4] not as binding of any quantity of solvent molecules, but as their influence on translational mobility of the latter. As a measure of the effect of the ion on the solvent the value ($\overline{d} - r_i$) was used [7].

Table 1 – Physico-chemical quantities of formamide (FA), N-methylformamide (MFA) and N,N-dimethylformamide (DMF) at 25 C [11]

Quantity	FA	MFA	DMF
Molar mass, $g \cdot mol^{-1}$	45.04	59.07	73.10
Melting point, °C	2.6	-3.8	-60.4
Boiling point, °C	210.5	182.4	153.0
Viscosity, mPa·	3.302	1.65	0.802
Dipole moment, D	3.22	3.86	3.82
Relative permittivity	109.5	182.4	36.71
Self-diffusion coefficient, $m^2 \cdot s^{-1}$	$0.51 \cdot 10^{-9}$	$0.847 \cdot 10^{-9}$	$1.61 \cdot 10^{-9}$
Evaporation enthalpy, $kJ \cdot mol^{-1}$	60.57	56.25	47.57
Molecular connectivity index	3.42	1.79 *cis-isomer* 1.89 *trans-isomer*	—
*Intermolecular contribution to CAF (ς_{at}^{MM}), $kg \cdot s^{-1}$	$-162.20 \cdot 10^{-12}$	$-204.91 \cdot 10^{-12}$	$-20.204 \cdot 10^{-12}$

*Our calculations

Table 2 – Singly charged ions quantities in formamide at 298.15 K

Ion	$r_i \cdot 10^{10}$, m	$m_i^{об} \cdot 10^9$, C/m	$\lambda_i^0 \cdot 10^4$, $Sm \cdot m^2/mol$	$D_i^0 \cdot 10^9$, $m^2 \cdot s^{-1}$	$\bar{d}_i \cdot 10^{10}$, m	$(\bar{d}_i - r_i) \cdot 10^{10}$, m	$\zeta_{at} \cdot 10^{12}$, $kg \cdot s^{-1}$
Li^+	0.78	2.05	8.30	0.221	2.99	2.21	13.77
Na^+	0.98	1.63	9.90	0.264	2.51	1.53	9.52
K^+	1.33	1.20	12.40	0.330	2.00	0.67	4.19
Rb^+	1.49	1.08	12.80	0.341	1.94	0.45	2.80
Cs^+	1.65	0.97	13.40	0.357	1.85	0.20	1.27
NH_4^+	1.37	1.17	14.90	0.397	1.67	0.30	1.85
Cl^-	1.81	0.89	17.50	0.466	1.42	-0.39	-2.43
Br^-	1.96	0.82	17.50	0.466	1.42	-0.54	-3.37
I^-	2.20	0.73	16.90	0.450	1.47	-0.73	-4.55
ClO_4^-	2.36	0.68	16.60	0.442	1.50	-0.86	-5.38

Table 3 – Singly charged ions quantities in N-methylformamide at 298.15 K

Ion	$r_i \cdot 10^{10}$, m	$m_i^{об} \cdot 10^9$, C/m	$\lambda_i^0 \cdot 10^4$, $Sm \cdot m^2/mol$	$D_i^0 \cdot 10^9$, $m^2 \cdot s^{-1}$	$\bar{d}_i \cdot 10^{10}$, m	$(\bar{d}_i - r_i) \cdot 10^{10}$, m	$\zeta_{at} \cdot 10^{12}$, $kg \cdot s^{-1}$
Li^+	0.78	2.05	10.1	0.269	4.92	4.14	12.88
Na^+	0.98	1.63	16.0	0.426	3.11	2.13	6.61
K^+	1.33	1.20	16.5	0.439	3.01	1.68	5.23
Rb^+	1.49	1.08	17.9	0.477	2.78	1.29	4.00
Cs^+	1.65	0.97	18.5	0.493	2.69	1.04	3.22
NH_4^+	1.37	1.17	24.6	0.655	2.02	0.65	2.02
Cl^-	1.81	0.89	25.6	0.682	1.94	0.13	0.41
Br^-	1.96	0.82	28.2	0.751	1.76	-0.20	-0.61
I^-	2.20	0.73	28.4	0.756	1.75	-0.45	-1.40
ClO_4^-	2.36	0.68	27.4	0.730	1.81	-0.55	-1.70

Table 4 – Singly charged ions quantities in N,N-dimethylformamide at 298.15 K

Ion	r_i·10^{10}, m	$m_i^{об}$·10^9, C/m	λ_i^0·10^4, Sm·m^2/mol	D_i^0·10^9, m^2·s^{-1}	$\bar{d}_i$·10^{10}, m	$(\bar{d}_i - r_i)$·10^{10}, m	ζ_{at}·10^{12}, kg·s^{-1}
Li^+	0.78	2.05	26.1	0.695	3.92	3.14	4.74
Na^+	0.98	1.63	30.0	0.799	3.41	2.43	3.67
K^+	1.33	1.20	31.6	0.841	3.24	1.91	2.88
Rb^+	1.49	1.08	33.2	0.884	3.08	1.59	2.40
Cs^+	1.65	0.97	35.4	0.943	2.89	1.24	1.87
NH_4^+	1.37	1.17	39.4	1.049	2.60	1.23	1.85
Cl^-	1.81	0.89	53.8	1.433	1.90	0.09	0.14
Br^-	1.96	0.82	53.4	1.422	1.91	-0.05	-0.07
I^-	2.20	0.73	51.1	1.361	2.00	-0.20	-0.30
ClO_4^-	2.36	0.68	51.6	1.374	1.98	-0.38	-0.57

For a long time, the equations of Stokes-Einstein law were used to estimate the size of particles in solutions, particularly charged ions. However, after the advent of more accurate methods based on X-ray diffraction or neutron diffraction, it became clear that the so-called Stokes radii ($\bar{d}$) determined are not the real values of ions, especially those which in the terminology of Samoilov [4] (Collins [5]) are structure-breakers (chaotropes), $\bar{d} < r_i$. Marcus [11] has shown that this notion has no physical meaning or utility and should therefore be completely reconsidered. Kuznetsova [14] came to the same conclusion when interpreting the Stokes ion radii.

On the other hand, the relative values of the Stokes radius as ($\bar{d} - r_i$) or $\bar{d}/r_i$ undoubtedly reflect the real behaviour of ions in solutions [1, 15]. The correlation we found [1] between the solvation of ions and the sign of the difference between the Stokes «radius» and the structural radius ($\bar{d} - r_i$) was used to quantify the effect of the ion on the translational exchange of water molecules and allowed to replace the concept of Stokes «radius» to the length of the diffusion shift, which does not contradict the modern ideas about the behavior of ions in solutions [16]. By the way, Kessler [17] in well known formula $\tau = \dfrac{\bar{d}^2}{6D_i^0}$ interprets $\bar{d}/\tau$ as mean velocity and calls mean length of displacement or jump of ion in diffusion regime for time τ. Undoubtedly the diffusion of the ion depends strongly on its state in the solution, i.e. on the solvation.

The length of a discrete forward displacement $\bar{d}$ of the ion in the solution under the influence of thermal motion of molecules of the solvent is a positive value, which can be obtained from the experiment and which is not without the physical sense. Since the Stokes-Einstein law is not fulfilled for most real cases, the calculation of the $\bar{d}$ parameter by equation (8) does not require any restrictions on the fairness of its application, except the fulfillment of hydrodynamic conditions [7]. It is also obvious that deviations from the Stokes-Einstein law for singly charged ions in structured solvents are due to their solvation, i.e., inhibition in addition to the viscous one. When interpreting the $\bar{d}$ change under the influence of various factors, it is appropriate to use this term, which refers not to the change of ion size, but to the change of path length which an ion travels in diffusion mode between two equilibrium positions.

In terms of their influence on the translational mobility of FA, MFA and DMF molecules, the ions in question can be divided into structure-makers (cosmotropes [5]) and structure-breakers (chaotropes [5]). The first group includes alkali metal cations and NH_4^+ ion (($\bar{d} - r_i$) > 0, $\varsigma_{at} > 0$) and the second group includes Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^- anions (($\bar{d} - r_i$) < 0, $\varsigma_{at} < 0$).

The ability of Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ cations to strengthen the amide structure can be explained by the presence of high electron density O atom in their molecules [18], through which solvent molecules are coordinated by these cations.

The Li^+ cation is a special one, whose influence on the molecules of polar solvents (FA, MFA and DMF) is due to its small size, and its highest polarizing effect among the alkali metal cations leads to high solvation energy and even to the formation of covalent bonds. Li^+ cation in solvents with spatial network of H-bonds (water, ethylene glycol, formamide) is dominated by I-M interaction over M-M interaction. According to [19], small-sized cations significantly modify the dynamic structure of their immediate environment, which is reflected in the experimentally determined quantitative characteristics. By the

way, among alkali metals Li^+ cation in water, ethylene glycol and formamide has the lowest diffusion coefficient and its translational displacement length $\bar{d}$ is the longest. The latter indicates the formation of kinetically stable complexes of Li^+ cation, which diffuse as a unit.

At the same time, the coordination of the NH_4^+ ion by the amide molecules probably occurs due to H-bonding between the H atom of the NH_4^+ ion and the O atom of the amide molecule [20].

The decrease of $\bar{d}$ and respectively ($\bar{d} - r_i$) with the increase of cation radius in a given solvent is the result of weakening of its coordinating force due to the decrease of charge density in the series Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+. The increase of $\bar{d}$ (and ($\bar{d} - r_i$) as well) for the studied ions in the series FA – MFA – DMF can be explained by the weakening of intermolecular interactions in this series, which leads to the strengthening of solvation, i.e. ion-molecular interaction.

In the studied amides the anions are solvated weaker than the cations, which is an indication that the H-bond is less stable than the donor-acceptor one.

For the halide ions in the series FA – MFA – DMF the regular growth of $\bar{d}$ parameter was found to correspond, according to Samoilov's ideas [4], to the reduction of the solvent structuring. In the structured formamide the investigated anions behave as chaotropes (($\bar{d} - r_i$) < 0). They coordinate FA molecules by type H-bond via H atoms of NH_2 group.

As the ion size increases in the Cl^- – Br^- – I^- series the structure disorder of the formamide increases as evidenced by small and close values of $\bar{d}$ and increasing negative values of the difference ($\bar{d} - r_i$) < 0, due to the growth of the structural radius of the ion. Earlier close $\bar{d}$ values were found for negatively solvated single-atom ions in other solvents (water, ethylene glycol) [1,2], which probably results from the spherical shape of the anion. The disparity in the change in $\bar{d}$ and r_i for a number of anions in the studied amides actually determines the sign of the difference ($\bar{d} - r_i$) and, therefore, the type of effect of the ion on the solvent. A negative value of ($\bar{d}$ – r_i) < 0 means that the FA – Hal^- interaction is weaker than the FA – FA interaction.

N-methylformamide with disrupted structure is more favourable to the action of the anion field on the solvent, the measure of which is d. The effect of the anions on the FA is an increase in d. Like in FA, the value of d in MFA is almost independent of the size of the anion.

In DMF there are no associations between molecules due to specific interactions (donor-acceptor, H-bond). There are linear associations between highly polar DMF molecules due to Van der Waals forces which are more stable than cyclic dipole-dipole structures.

The obtained patterns of changing the influence of Cl^- – Br^- – I^- anions can be explained using one of the important statements of Samoilov about the influence of free solvent structuring on near-solvation, according to which the growth of solvent structure leads to weakening of solvation of ions and vice versa.

References

1. Bulavin V.I., V'yunyk I.M., Lazareva Y.I. Diffusion and microscopic characteristics of singly charged ion transfer in extremely diluted aqueous solutions//Ukrainian Journal of Physics, 2017. – V. 62. – № 9. – P. 769-778.
2. Мінаков В.О., В'юник І.М., Булавін В.І. Тези доп. X Всеукр. наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2018». –Харків, Україна, квітень 2018. – Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна. – Харків, 2018. – С. 41-42.
3. Мінаков В.О., В'юник І.М., Булавін В.І. Тези доп. XI Всеукр. наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2019». –Харків, Україна, квітень 2019. – Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна. – Харків, 2019. – С. 27-28.
4. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 183 с.
5. Collins K.D. Charge Density-Dependent Strength of Hydration and Biological Structure // Biophys. J., 1997. –V. 72. – № 1. – P. 65-76.
6. Родникова М.Н., Самигуллин Ф.М., Солонина И.А., Сироткин Д.А. Подвижность молекул и структура полярных жидкостей //Ж. структ. химии, 2014. – Т. 55. – №2. – С. 276-282.
7. Булавин В.И., Вьюнник И.Н., Крамаренко А.В., Русинов А.И., Минаков В.А. Ближняя сольватация ионов тетраалкиламмония в этиленгликоле и в воде// Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, 2019. –№ 2. – С. 63-68.
8. Wolynes P.G. Molecular theory of solvated ion dynamics //J. Chem. Phys. – 1978. – V. 68. – № 2. – P. 473-483.
9. Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Отлейкина Е.Г. Новый параметр структурных эффектов ионов в растворителе//Вестн. Харьк. ун-та. – 1998. – № 2, Химия.– С. 149 – 152.
10. V. I. Bulavin, I. N. V'yunnik, A. V. Kramarenko Kinetic solvation and electrical conductance of proton in infinitely diluted solutions of hydrogen halides in primary alcohols and in water: influence of temperature and solvent, Journal of Molecular Liquids 242 (2017) 1296 – 1309.
11. Marcus Y. Ions in solution and their solvation. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2015. – 298 p.
12. Ли Ен Зо, Зайченко Л.П., Абрамзон А.А., Проскуряков В.А., Славин А.А. Исследование водородных связей амидов // Ж.общей химии.-1984.- Т.54.– № 2.- С.254-259.
13. Зайдель П. Диэлектрическая радиоспектроскопия и строение жидких N,N-диметилформамида, N-метилкапролактама и их растворов в бензоле и циклогексане.- Автореф. дис. ... канд. хим. наук.- М: МГУ, 1978.-14с.
14. Кузнецова Е.М. Интерпретация ионных радиусов Стокса в растворах электролитов// Ж. физ. химии, 2005.– Т. 79. – № 7. – С.1321-1324.
15. Гаммет Л. Основы физической органической химии. –

М.:Мир,1972. – 575 с.
16. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. Учебное пособие. 3-е издание исправленное. СПб.: Изд-во «Лань», 2015. – 672 с.
17. Кесслер Ю. М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты: Теория, эксперимент, практика. –- Л. : Химия, 1989. - 309 с.
18. Райд К. Курс физической органической химии. – М.:Мир, 1972. – 576 с.
19. Калугин О.Н. Динамика сольватированного иона в бесконечно разбавленном растворе: от феноменологии до микроскопического описания//Вестн. Харьк. ун-та. – 2002. – № 573, Химия. – Вып. 9 (32). – С. 13 – 45.
20. Кинчин А.Н., Колкер А.М., Лебедева Е.Ю. Изменение теплоемкости в процессе ионной сольватации в N,N-диметилформамиде //Ж.общ. химии, 2000. –Т. 70. –№ 9. –С. 1444-1448.

References (transliterated)

1. Bulavin V.I., V'yunyk I.M., Lazareva Y.I. Diffusion and microscopic characteristics of singly charged ion transfer in extremely diluted aqueous solutions . Ukrainian Journal of Physics, 2017. – V. 62. – № 9. – P. 769-778.
2. Minakov V.O., V'yunyk I.M., Bulavin V.I. Tezy dop. X Vseukr. naukovoi konferentsii studentiv ta aspirantiv «Khimichni Karazinski chitannya-2018». –Kharkiv, Ukraina, kviten' 2018. – Kharkivskyi natsionalnyi universitet ім. V.N. Karazina. – Kharkiv, 2018. – S. 41-42.
3. Minakov V.O., V'yunyk I.M., Bulavin V.I. Tezy dop. X Vseukr. naukovoi konferentsii studentiv ta aspirantiv «Khimichni Karazinski chitannya-2019». –Kharkiv, Ukraina, kviten' 2019. – Kharkivskii natsionalnyi universitet ім. V.N. Karazina. – Kharkiv, 2018. – S. 27-28.

– С. 27-28.

4. Samoilov O. Y. Struktura vodnyh rastvorov elektrolitov i gidrataciya ionov, USSR Acad. of Sciences Publ., Moscow, 1957. – 183 p.
5. Collins K.D. Charge density-dependent strength of hydration and biological structure. Biophys. J., 1997. V.72, № 1. P. 65-76.
6. Rodnikova M.N., Samigullin F.M., Solonina I.A., Sirotkin D.A. Podvizhnost' molekul i struktura polyarnych zhidkostey //Zh. strukt. khimii, 2014. – T. 55. – № 2. – S. 276-282.
7. Bulavin V.I., V'junyк I.M., Кramarenko A.V., Rusinov O.I., Minaкov V.O. Blizhnyaya solvatatsiya ionov tetraalkilammoniya v etilenglikole i v vode// // Visnyk Nazional'nogo technichnogo universitetu «KhPI». Seriya: Khimiya, khimichna technologiya ta ekologiya. 2019. №2. – S. 63-68
8. Wolynes P.G. Molecular theory of solvated ion dynamics //J. Chem. Phys. – 1978. – V. 68. – № 2. – P. 473-483.
9. V'junyк I.N., Kalugin O.N., Otleikina E.G. Novyi parametr strukturnych effektov ionov v rastvoritele//Vestn. Khark. un-ta. – 1998. – № 2, Khimiya.– S. 149 – 152.
10. V. I. Bulavin, I. N. V'yunnik, A. V. Kramarenko Kinetic solvation and electrical conductance of proton in infinitely diluted solutions of hydrogen halides in primary alcohols and in water: influence of temperature and solvent, Journal of Molecular Liquids 242 (2017) 1296 – 1309.
11. Marcus Y. Ions in solution and their solvation. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2015. – 298 p.
12. Li En Zo, Zaichenko L.P., Abramzon A.A., Proskuryakov V.A., Slavin A.A. Issledovanije vodorodnych svyazej amidov // Zh. obshchej chimii.-1984.- T.54.– № 2.- S.254-259.
13. Zajdel' P. Dielektricheskaya radioskopiya i stroenie zhidkich N,N-dimetilformamida, N-metilkaprolaktama i ich rastvorov v benzole i tsiklogeksane.- Avtoref. dis. ... kand. khim. nauk.- M: MGU, 1978.- 14 s.
14. Kuzvetsova E.M. Interpretatsiya ionnych radiusov Stoksa v rastvorach elektrolitov// Zh. fiz. khimii, 2005.– T. 79. – № 7. – S.1321-1324.
15. Gammet L. Osnovy fizicheskoi organicheskoi khimii. – M.:Mir,1972. – 575 s.
16. Damaskin B.B., Petriy O.A., Tsirlina G.A. Elektrokhimiya. Uchebnoe posobie. 3-je izdanie, ispravlennoe . SPb.: Izd-vo «Lan'», 2015. – 672 s.
17. Kessler Yu. M., Zajtsev A.L. Sol'vofobnye effekty: Teoriya, eksperiment, praktika. – L.: Khimiya, 1989. - 309 s.
18. Raid K. Kurs fizicheskoi organicheskoi khimii. – M.:Mir,1972. – 576 s.
19. Kalugin O.N. Dinamika sol'vatirovannogo iona v beskonechno razbavlennom rastvore: ot fenomenologii do mikroskopicheskogo opisaniya//Vestn. Khark. un-ta. – 2002. – № 573, Khimiya. – Vyp. 9 (32). – S. 13 – 45.
20. Kinchin A.N., Kolker A.M., Lebedeva E.Yu. Izmenenie teployomrosti v protsesse ionnoi sol'vatatsii v N,N-dimetilformamide //Zh.obshch. khimii, 2000. –T. 70. –№ 9. –S. 1444-1448.

Received (надійшла) 12.10.2021

Відомості про авторів/Сведения об авторах/ About the Authors

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

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

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

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

УДК 666.72 doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.13

Л. П. ЩУКІНА, О. О. ГАМОВА, М. Ю. ГЕРАСЬОВ

РОЗРОБКА РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ПОРИСТО-ПУСТОТІЛИХ КЕРАМІЧНИХ КАМЕНІВ

Розроблена ресурсозберігаюча технологія поризованих керамічних матеріалів з використанням неспікливого супіску низької технологічної якості як базової сировини. На основі аналізу пластичних властивостей двокомпонентних і трикомпонентних керамічних мас, складених із супіску, керамзитової глини та паливного шлаку у різних співвідношеннях встановлено, що необхідний рівень їх пластичності забезпечуватиме основна сировина в наступних межах (мас. %): паливний шлак − 15 − 20; супісок − 50 − 65; керамзитова глина − 20 − 30. Методом планування експерименту проведено обґрунтування раціонального складу трикомпонентної керамічної маси, що містить: 62,5 мас. % супіску, 20 мас. % середньоспікливої пластичної глини як пластифікатора маси та 17, 5 мас. % паливного шлаку ТЕС як поризатора. Для розробленої маси були досліджені основні технологічні властивості, що дозволило рекомендувати режим сушки сирцю – 60 годин, оптимальну температуру випалу – 950 °С, які забезпечують отримання зразків без сушильних тріщин та ознак деформації. Спроектований раціональний режим випалу високопустотних напівфабрикатів на основі результатів дилатометричного аналізу маси, який передбачає 44-годинний випал і зниження швидкостей нагріву на ділянках дегідратації глинистих мінералів, прямого кварцового переходу та інтенсивного спікання маси, а також зниження швидкості охолодженні на ділянці зворотного кварцового переходу. Запропонований режим випалу забезпечує необхідний для керамічного матеріалу ступінь спікання та властивості. На основі розробленої маси за рекомендованими режимами сушки та випалу отримані поризовані керамічні матеріали з уявною густиною 1,48 г/см^3, межею міцності при стиску 18,2 МПа і морозостійкістю 30 циклів, які відносяться до групи умовно ефективних, а за умови організації 50 % пустотності – можуть бути віднесені до групи ефективних.

Ключові слова: пористо-пустотілі керамічні камені; густина; механічна міцність; морозостійкість; теплоефективність; супісок; паливний шлак; ресурсозбереження.

Л. П. ЩУКИНА, О. А. ГАМОВА, М. Ю. ГЕРАСЕВ

РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОРИСТО-ПУСТОТЕЛЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КАМНЕЙ

Разработана ресурсосберегающая технология поризованных керамических материалов с использованием неспекающейся супеси низкого качества в качестве базового сырья. На основе анализа пластических свойств двух- и трехкомпонентных керамических масс, включающих супесь, керамзитовую глину и топливный шлак в различных соотношениях установлено, что необходимый уровень их пластичности обеспечивает содержание основного сырья в следующих пределах (масс. %): топливный шлак - 15 - 20; супесь - 50 - 65; керамзитовая глина – 20 - 30. Методом планирования эксперимента проведено обоснование рационального состава трехкомпонентной керамической массы, которая содержит: 62,5 масс. % супеси, 20 масс. % среднеспекающейся пластичной глины в качестве пластификатора массы и 17,5 масс. % топливного шлака ТЭС в качестве поризатора. Для разработанной массы были исследованы основные технологические свойства, что позволило рекомендовать режим сушки сырца – 60 часов, оптимальную температуру обжига – 950 °С, которые обеспечивает получение образцов без сушильных трещин и признаков деформации. Спроектирован рациональный режим обжига высокопустотных полуфабрикатов на основе результатов дилатометрические анализа массы, предусматривающий 44-часовой обжиг и снижение скоростей нагрева на участках дегидратации глинистых минералов, прямого кварцевого перехода и интенсивного спекания массы, а также снижение скорости охлаждении на участке обратного кварцевого перехода. Предложенный режим обжига обеспечивает необходимую для керамических материалов степень спекания и их свойства. На основе разработанной массы при рекомендованных режимах сушки и обжига получены поризованные керамические материалы с кажущейся плотностью 1,48 г/см^3, пределом прочности при сжатии 18,2 МПа и морозостойкостью 30 циклов, которые относятся к группе условно эффективных, а при условии организации 50 % пустот – могут быть отнесены к группе эффективных.
Ключевые слова: пористо-пустотелые керамические камни; плотность; механическая прочность; морозостойкость; теплоэффективность; супесь; топливный шлак; ресурсосбережение;

L. P. SHCHUKINA, O. O. HAMOVA, M. YU. HERASOV

DEVELOPMENT OF RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY OF POROUS-HOLLOW CERAMIC STONES

A resource-saving technology of porous ceramic materials using low-quality non-sintering sandy loam as a basic raw material has been developed. Based on the analysis of the plastic properties of two- and three-component ceramic masses, including sandy loam, expanded clay and fuel slag in

© Л. П. Щукіна, О. О. Гамова, М. Ю. Герасьов, 2021

various ratios, it was found that the required level of their plasticity provides the content of the main raw material in the following range (wt%): fuel slag – 15 – 20; sandy loam – 50 – 65; expanded clay – 20 – 30. By the method of planning the experiment, the rational composition of the three-component ceramic mass was substantiated. This which contains: 62.5 wt. % sandy loam, 20 wt. % medium-sintering plastic clay as a plasticizer and 17.5 wt. % fuel slag of TPP as a porous agent. For the developed mass, the main technological properties were investigated, which made it possible to recommend the drying mode of the raw material – 60 hours, the optimal firing temperature – 950 °C. Such conditions ensure that samples are obtained without drying cracks and signs of deformation. On the results of dilatometric analysis of mass the rational mode of firing high-hollow semifinished products was designed. The firing mode provides for a 44-hour firing and a decrease in the heating rates in the areas of dehydration of clay minerals, direct quartz transition and intensive sintering of the mass, as well as a decrease in the cooling rate in the area of the reverse quartz transition. The proposed firing mode provides the degree of sintering and their properties necessary for ceramic materials. Based on the developed mass under the recommended drying and firing modes, porous ceramic materials with an apparent density of 1.48 g/cm^3, a compressive strength of 18.2 MPa and frost resistance of 30 cycles were obtained. The developed materials belong to the group of conditionally effective, and if 50% of the voids are organized, they can be classified as effective.

Key words: porous-hollow ceramic stones; density; mechanical strength; frost resistance; thermal efficiency; sandy loam; fuel slag; resource saving.

Вступ. В умовах посилення норм до теплопередачі огороджувальних стінових конструкцій останні десятиліття в Україні спостерігається зростання попиту на вироби теплоефективної будівельної кераміки. Використання такої кераміки у вигляді цегли або, частіше за все, у вигляді крупнорозмірних пористо-пустотілих каменів завдяки їх формату, низьким значенням густини, маси та теплопровідності дозволяє збільшити швидкість будівництва, знизити навантаження на фундамент будівель, забезпечити високий рівень акустичної та термічної ізоляції стін [1, 2]. Враховуючи функцію таких виробів як конструкційно-теплоізоляційного керамічного матеріалу, їх удосконалення відбувається в напрямку покращення механічної міцності для збільшення поверховості будівництва та теплотехнічних показників для забезпечення їх енергозберігаючих функцій. Актуальними задачами при розробці таких матеріалів є скорочення енергоспоживання та розширення сировинної бази виробництв за рахунок залучення недефіцитної глинистої сировини [3–7].

Основною сировиною для виробництва такої кераміки є легкотопкі полімінеральні глини, які широко розповсюджені в Україні. Зазвичай ці глини характеризуються невисокою технологічною якістю за причини їх значної засміченості домішками, зокрема кварцовим піском і карбонатами. Саме тому легкотопкі глини у своїй більшості відносяться до неспікливої сировини, що ускладнює отримання на їх основі матеріалів з покращеними механічними властивостями.

Особливістю технології ефективної будівельної кераміки є використання в масах спеціальних пороутворюючих добавок [8]. У більшості випадків вибір того чи іншого поризатора для конкретного виробництва здійснюють з урахуванням економічного фактору, не приділяючи уваги ефективності його поризуючої дії при використанні на конкретній глинистій сировині. В той же час саме взаємозв'язок «поризатор-глина» визначає структуру матеріалу, його фізико-механічні властивості, а отже конструктивну якість і довговічність окремого виробу та конструкції в цілому [9, 10].

Мета роботи. Розроблення складів керамічних мас і технології отримання пористо-пустотілих керамічних каменів з використанням недефіцитних полімінеральних глин і техногенних поризуючих добавок на основі взаємозв'язку «склад-властивості матеріалів».

Основна частина. Попередніми дослідженнями, проведеними з метою технологічної оцінки пороутворювачів (розглядалися 16 різних добавок органічного, неорганічного та органо-мінерального походження) [11], встановлено, що використання паливного шлаку ТЕС та мергелю дозволяє отримати керамічні зразки з більш високими показниками механічних властивостей навіть при переважному вмісті в матеріалі відкритих пор. Це пояснювалося зміцненням стінок пор розплавом склофази шлаку та дрібними відкритими порами при використанні мергелю. До того ж паливний шлак (20 мас. %) і мергель (25 мас. %) за температури випалу 950 °С забезпечували заданий рівень густини керамічних зразків (1,5 г/см^3). Але враховуючи незначну поширеність мергелю в Україні, а також затребуваність цієї мінеральної сировини для багатотоннажних цементних виробництв, для досліджень було обрано паливний шлак як матеріал техногенного походження. Цей поризатор являє собою відходи паливно-енергетичної промисловості, утворюється при згорянні вугілля в котлах ТЕС та представляє інтерес з точки зору його утилізації на підприємствах, що виробляють стінову кераміку.

Розробка складів керамічних мас проводились з використанням глинистої породи Хорольського родовища Полтавської області, яка за гранулометричним складом відноситься до помірно пластичних супісків з числом пластичності 10. Супісок містить надвелику кількість пилуватої фракції (71 %), надто засмічений кварцом (50 %) і карбонатами (кальцит – 10 %,

доломіт – 5 %) за даними петрографічного аналізу. За випалювальними властивостями супісок є неспікливою сировиною з температурою перепалу 1050 °С. За температури випалу 1000 °С продукти випалу супіску характеризуються від'ємною вогневою лінійною усадкою (6 %) і високим водопоглинанням (20,7 %), що пояснюється значним вмістом карбонатних домішок. Механічні властивості випаленого за цієї ж темпе-ратури супіску знаходяться на невисокому рівні: межа міцності при стиску 13 МПа, при згині – 3 МПа.

Враховуючи низьку технологічну якість супіску (недостатню пластичність і неспікливість), для його використання в технології високопустотних керамічних виробів, що формуються пластичним методом, як глинисту добавку було використано високопластичну керамзитову глину Щемилівського родовища. Дана глина є високопластичною породою монтморилоніт-гідрослюдистого складу, відно-ситься до категорії середньоспікливої сировини з водопоглинанням продуктів випалу на рівні 2–3 % за температур 900–950 °С та може служити добавкою для покращення пластичності і спікливості основної сировини − Хорольського супіску. Це особливо важливо з огляду на те, що у складі мас буде використаний паливний шлак, який є опіснюючим компонентом.

Для встановлення кількості керамзитової глини, яка може забезпечити необхідний рівень пластичності керамічної маси (не менше 15), було досліджено пластичність двокомпонентних глиномас, складених з хорольського супіску і керамзитової глини у різних співвідношеннях. З метою вивчення зв'язуючої здатності цих глиномас додатково визначалася пластичність трикомпонентних мас з додаванням до суміші глин паливного шлаку, пропущеного крізь сито № 05. Результати такого експерименту наведені в табл. 1.

З наведеної таблиці видно, що з додаванням до супіску високопластичної керамзитової глини пластичність двокомпонентних глиномас закономірно збільшується і, починаючи з вмісту 20 % керамзитової глини, досягає необхідного рівня. За вмісту в трикомпонентних масах 20 % і 30 % керамзитової глини вони можуть зв'язати 15 % і 20 % паливного шлаку при збереженні гарної пластичності мас (число пластичності змінюється від 15 до 17). Отже, для розробки мас на основі хорольського супіску, в яких, як визначено вище, паливний шлак має міститися у кількості приблизно 15–20 мас. %, керамзитову глину доцільно використовувати в кількості 20 – 30 мас. %.

Таблиця 1 − Характеристика пластичних властивостей керамічних мас

Склад маси, мас. %			Число пластичності
супісок	керамзитова глина	паливний шлак	
90	10	-	13,1
80	20	-	14,8
70	30	-	17,6
60	40	-	22,8
50	50	-	25,0
65	20	15	14,6
55	30	15	17,0
60	20	20	14,1
50	30	20	16,4
50	20	30	13,2
40	30	30	13,7

Далі на основі встановлених меж вмісту сировини було проведено обґрунтування оптимального складу трикомпонентної керамічної маси з використанням методу симплекс-решітчастого планування експерименту [12]. При дослідженні мас за цим методом були прийняті наступні позначення: А – кількість паливного шлаку – 100 мас. %; В – кількість хорольського супіску – 100 мас. %; С – кількість керамзитової глини – 100 мас. %. Кількість сировини у шихтах змінювалася в наступних межах: паливний шлак − 15−20 %; супісок − 50−65 %; керамзитова глина − 20−30 %. Досліджувана область складів мас у псевдокоординатах «$X_п$» показана на рис. 1.

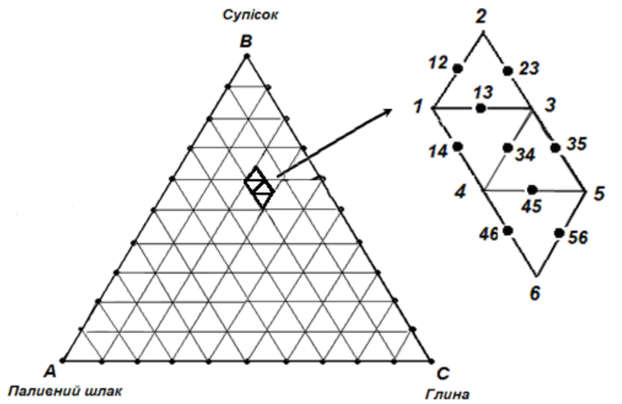


Рисунок 1 – Область розташування дослідних масс на симплексі АВС

Зразки у вигляді кубів зі стороною 20 мм отримували методом пластичного формування при вологості мас 20 %, висушували та випалювали в муфельній печі за температури 950 °С. Далі були досліджені наступні властивості керамічних зразків: водопоглинання (W), уявна густина (ρ), межа міцності при стис-

ку ($\sigma_{ст}$) [13] та коефіцієнт структурності ($К_{стр}$) [14], який непрямо оцінює морозостійкість матеріалів. Середні значення цих властивостей, визначені на трьох паралельних зразках, наведені в табл. 2.

Таблиця 2 – Властивості керамічних зразків, отриманих за температури випалу 950 °С

№ досліду	Коор-дината точки	Шихтовий склад, мас. %			Властивості керамічних зразків			
		шлак	супісок	глина	W, %	ρ, г/см^3	$\sigma_{ст}$, МПа	$К_{стр}$
1	1	20,0	60,0	20,0	12,0	1,46	17,2	0,83
2	2	15,0	65,0	20,0	12,0	1,52	22,0	0,85
3	3	15,0	60,0	25,0	10,5	1,61	24,0	0,87
4	4	20,0	55,0	250	11,5	1,57	23,0	0,87
5	5	15,0	55,0	30,0	7,40	1,70	26,0	0,87
6	6	20,0	50,0	30,0	10,0	1,60	24,0	0,88
7	12	17,5	62,5	20,0	12,0	1,48	18,2	0,85
8	23	15,0	62,5	22,5	10,5	1,56	23,0	0,85
9	13	17,5	60,0	22,5	11,8	1,54	19,0	0,85
10	14	20,0	57,5	22,5	11,0	1,52	23,0	0,85
11	34	17,5	57,5	25,0	11,0	1,58	23,0	0,87
12	35	15,0	57,5	27,5	9,1	1,64	24,0	0,87
13	45	17,5	55,0	27,5	8,6	1,65	23,5	0,87
14	46	20,0	52,5	27,5	11,2	1,59	24,0	0,87
15	56	17,5	52,5	30,0	9,3	1,59	24,0	0,87

Проведено статистичну обробку експериментальних даних та отримано експериментально-статистичні моделі, які мають наступний вигляд:

$$y = \sum b_i x_i + \sum b_{ij} x_i x_j \ ,$$

де y – властивості зразків, b – коефіцієнти поліному; x_{ij} – кодовані значення факторів.

Адекватність моделей оцінювалася за відносним відхиленням експериментального значення властивості від її розрахункового значення в контрольних точках (в центрі плану). Отримані моделі характеризувалися достатньою для практичних цілей точністю (відносне відхилення не перевищувало 5 %). Графічна інтерпретація залежностей властивостей керамічних зразків від шихтового складу мас наведена на рис. 2.

З наведених діаграм видно, що збільшення кількості паливного шлаку в шихті лише на 5 % приводить до зменшення густини матеріалів, їх механічної міцності та збільшення водопоглинання. Протилежний вплив на означені властивості чинить керамзитова глина: збільшення її вмісту в шихті від 20 мас. % до 30 мас. % приводить до помітного ущільнення матеріалів і покращення їх механічних властивостей. Щодо впливу супіску, то можна побачити, що ця сировина слабко впливає на усі дослідні властивості. Так, зі збільшенням кількості супіску у шихті від 50 мас. % до 65 мас. % відбувається збільшення водопоглинання лише на 2 %, зменшення густини лише на 0,08 г/см^3 і межі міцності при стиску лише на 2 МПа. Це приводить до висновку про те, що найбільш вагомим фактором, що впливає на властивості керамічних матеріалів, є фактор вмісту поризатора та спікаючої добавки (керамзитової глини).

Враховуючи необхідність отримання зразків з уявною густиною менше 1,5 г/см^3 та коефіцієнтом структурності більше 0,85, область оптимальних складів мас обмежується вмістом супіску 60−62,5 %, паливного шлаку – 17,5–20 % при 20 %-му вмісті керамзитової глини. На основі шихтових складів цієї області можна отримати поризовані керамічні матеріали з водопоглинанням 12 %, уявною густиною 1,46 – 1,48 г/см^3, межею міцності при стиску 17,2 – 18,2 МПа і коефіцієнтом структурності $К_{стр}$ = 0,83 – 0,85, який дає позитивний прогноз відносно морозостійкості. Але враховуючи необхідність досягнення значень $К_{стр} > 0{,}85$, оптимальним шихтовим складом слід вважати сировинну композицію, що відповідає точці плану 12 (дослід 7): супісок – 62,5 %, керамзитова глина – 20 %, паливний шлак – 17,5 %. Для означеної маси було досліджено основні властивості, що визначають режими сушки і випалу напівфабрикатів (табл. 3).

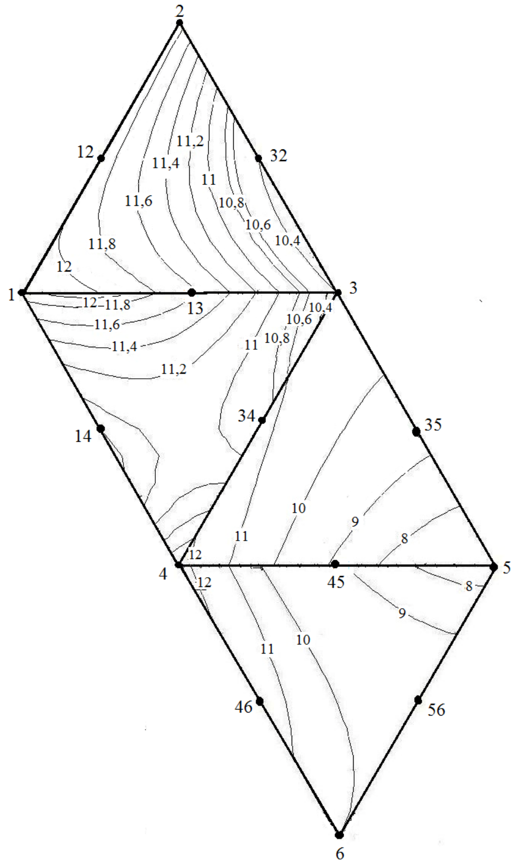
Як видно з даних табл. 3, виходячи з наближуності коефіцієнта чутливості до сушки маси до середньочутливих глин, рекомендований режим сушки си-

рцю має становити 60 годин. Оптимальною температурою випалу є температура 950 °С, яка забезпечує властивості зразків на необхідному рівні без ознак деформації. Слід відмітити, що дослідна маса характеризується вузьким інтервалом випалу (лише 50 °С), що потребує використання заходів, спрямованих на зменшення температурного перепаду в печі.

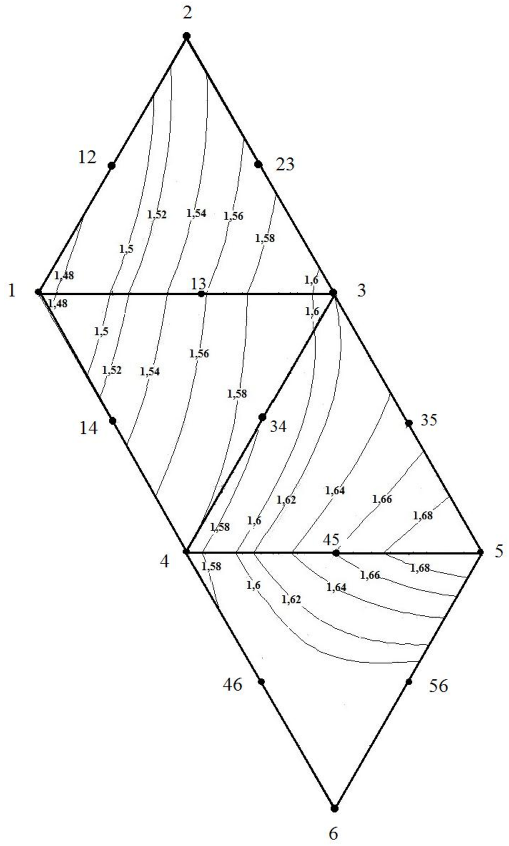
Важливо також проводити випал за раціональним режимом, адаптованим до конкретної керамічної маси, з урахуванням особливостей її поведінки при випалі. З метою розробки раціонального режиму випалу напівфабрикатів було проведено дилатометричний аналіз шихти оптимального складу, результати якого наведені на рис. 3.

Таблиця 3 – Властивості керамічної маси і матеріалів, отриманих на основі шихти оптимального складу

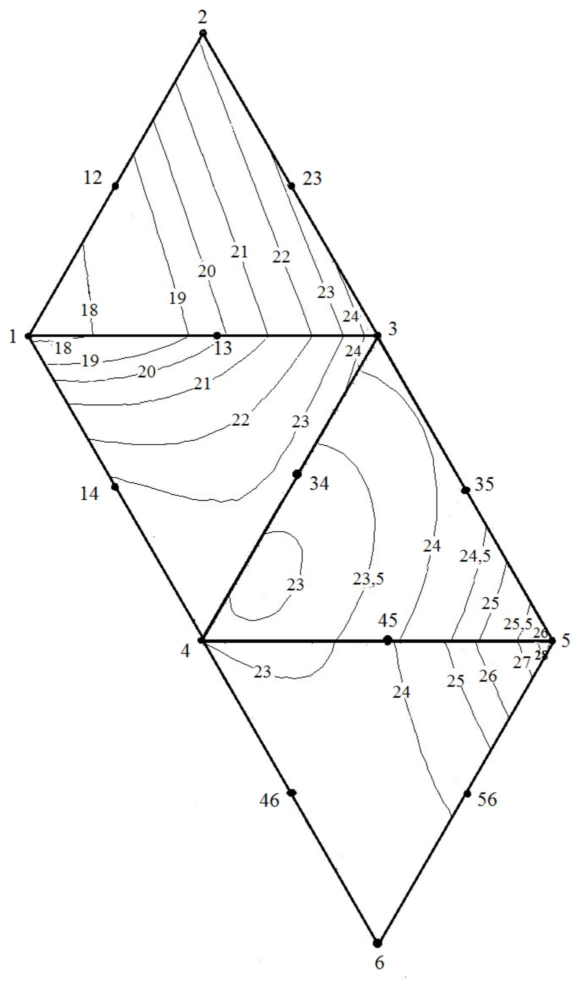
Показник	Значення показника
Нормальна формувальна вологість, %	20
Коефіцієнт чутливості до сушки за методом З.А. Носової	0,95 малочутлива
Повітряна лінійна усадка, %	6,4
Середня густина, г/см^3	1,50 (900 °С), 1,48 (950 °С)
Водопоглинання, %	14,6 (900 °С), 12,0 (950 °С)
Межа міцності при стиску, МПа	14,0 (900 °С), 18,2 (950 °С)
Морозостійкість, цикли	27 (900 °С), 30 (950 °С)



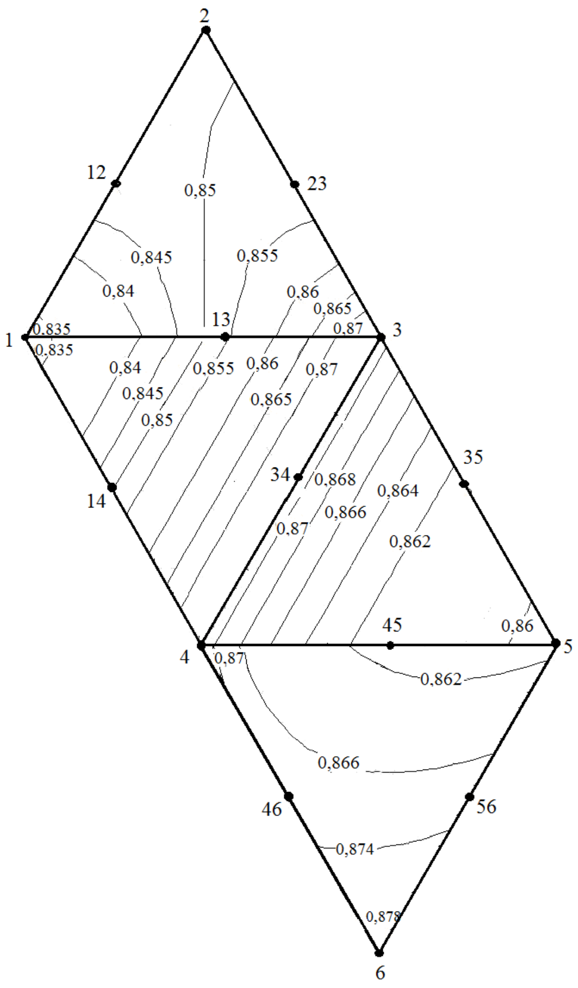
а) водопоглинання, %



б) уявна густина, г/см^3



в) межа міцності при стиску, МПа



г) коефіцієнт структурності

Рисунок 2 – Діаграми «шихтовий склад – властивість» для керамічних зразків (температура випалу 950 °С)

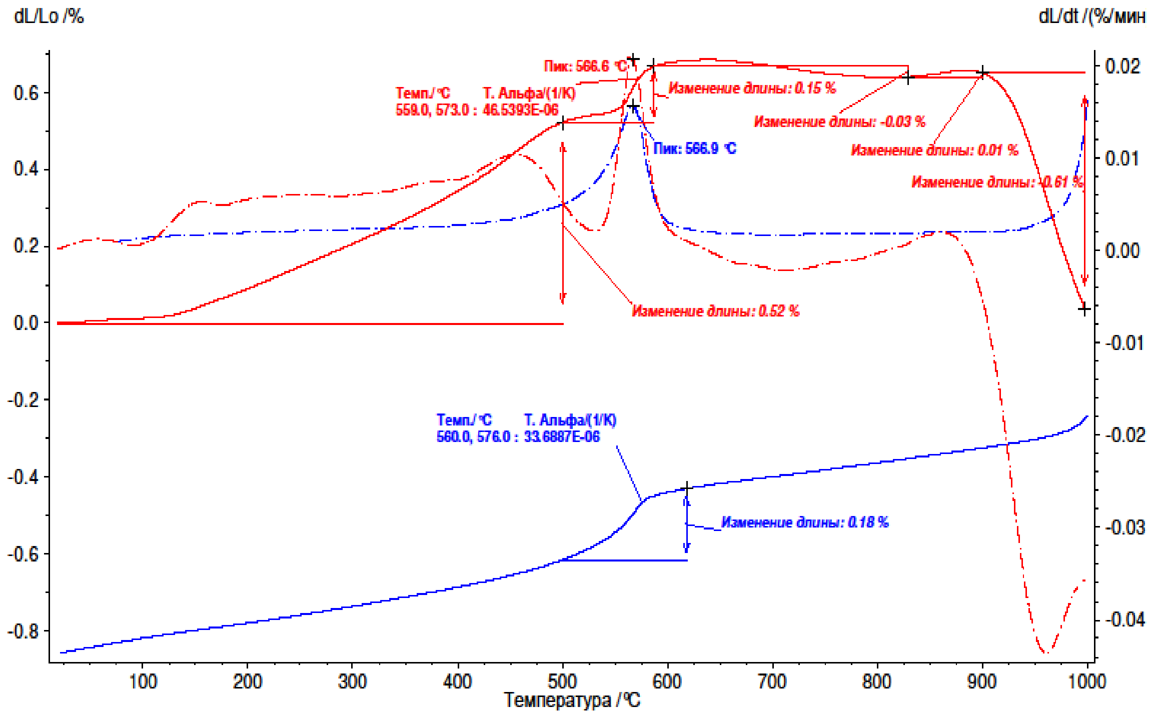


Рисунок 3 – Дилатограма шихти оптимального складу

Таблиця 4 – Характеристика періодів випалу напівфабрикатів

Інтервал зміни температури, °С	Фізико-хімічні процеси	Тривалість періоду, год	Швидкість зміни температури, °С/год
100 – 400	Видалення вологи з напівфабрикатів, теплове розширення компонентів маси	6,0	50
400 –500	Теплове розширення компонентів маси, початок окислення вуглецю паливного шлаку	3,0	33
500 –600	Розклад глинистих мінералів, окислення вуглецю паливного шлаку, прямий кварцовий перехід	4,0	25
600 – 950	Окислення вуглецю паливного шлаку, розкладання карбонатів, початок спікання	9,0	39 − 40
950 – 950	Спікання матеріалу	8	Ізотермічна витримка
950 –700	«Загартування» матеріалу	3,5	70
700– 500	Затвердіння розплаву, зворотний кварцовий перехід	5,5	36
500 – 50	—	5,0	90

Дилатометричний аналіз показав, що робоча маса характеризується слабкою спікливістю, про що свідчить незначне зменшення довжини зразка протягом всього періоду вимірювання. Температурою випалу напівфабрикатів слід вважати температуру 950–960 °С, тому що за цих температур маса спікається з максимальною швидкістю, а за більш високих температур процес спікання уповільнюється. Найбільш критичними, з точки зору виникнення небезпечних термічних напружень в матеріалі, є температурні зони, які відповідають ділянкам дегідратації глинистих мінералів, прямого та зворотного кварцових переходів та інтенсивного спікання. Для зменшення небезпеки виникнення дефектів випалу швидкість нагрівання та охолодження в означених температурних зонах має бути зменшена.

На основі даних дилатометричного аналізу був спроектований раціональний режим випалу напівфабрикатів. При проектуванні режиму випалу виходили з практичних даних про те, що для випалу пустотілих виробів тривалість цього технологічного процесу може становити 40–48 год. Враховуючи задану пустотність виробів (50 %), було прийнято тривалість випалу 44 години. Виходячи з дилатометричних характеристик робочої маси, пропонуються наступні тривалості періодів випалу, які мають забезпечити бездефектний випал напівфабрикатів. Періоди випалу з даними про швидкість зміни температури протягом цих періодів наведені в табл. 4.

Висновки.

Запропонована ресурсозберігаюча технологія отримання поризованих керамічних матеріалів з використанням неспікливого супіску низької технологічної якості як базової сировини. Проведений аналіз пластичності керамічних мас, складених із супіску, керамзитової глини та паливного шлаку в різних співвідношеннях, встановлені межі вмісту основної сировини, що забезпечуватимуть необхідний рівень пластичності мас: паливний шлак − 15−20 %; супісок − 50−65 %; керамзитова глина − 20−30 %. Методом планування експерименту проведено обґрунтування раціонального складу керамічної маси, що характеризується наступним вмістом сировини: 62,5 мас. % супіску, 20 % середньоспікливої пластичної глини як пластифікатора маси і спікаючої добавки та 17, 5 % паливного шлаку ТЕС як поризатора. На основі результатів дилатометричного аналізу маси спроектований раціональний режим випалу пустотних напівфабрикатів, який передбачає 44 годинний випал і зниження швидкостей нагріву на небезпечних температурних ділянках, які відповідають дегідратації глинистих мінералів, прямого та зворотного кварцових переходів та інтенсивного спікання. На основі розробленої маси за температури випалу 950 °С отримані поризовані керамічні матеріали з уявною густиною 1,48 г/см^3, межею міцності при стиску 18,2 МПа і морозостійкістю 30 циклів, які відносяться до групи умовно ефективних, а з урахуванням 50 % пустот можуть бути віднесені до групи ефективних.

Розроблена технологія рекомендується для виробництва керамічних каменів з поризованою стінкою та пустотністю 50 %, що можуть використовуватися в сучасному енергозберігаючому будівництві для спорудження будівель з мінімальним або нульовим споживанням електроенергії.

Список літератури

1. Юрковська Н. Р. *Енергоефективність будівель як важливий фактор сучасного будівництва.* 2016. URL: https://www.sworld.com.ua/konfer42/108.pdf.
2. Гречин В.Ю. Стеновая керамика компании Wienerberger для строительства жилых домов. Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. 2006. Вип. 22. С. 17–21.
3. Семеген Р. І., Василишин О. Я., Якимечко Я. Б. Керамічні теплоізоляційні матеріали низькотемпературного спікання. Вісник Національного університету «Львівська політехніка». 2007. № 590. С. 304–307.
4. Котляр В. Д., Устинов А. В., Ковалев В. Ю., Терехина Ю. В., Котляр А. В. Керамические камни компрессионного формования на основе опок и отходов углеобогащения. Строительные материалы. 2013. № 4. С. 44–46.
5. Субота І. С., Спасьонова Л. М., Булка Т. І., Токова М. І. Застосування золошлакових відходів для виробництва будівельної кераміки. *Промислове будівництво та інженерні споруди*. 2019. № 1. С. 45–48.
6. Гомеля Н.Д., Иваненко Е.И., Гончарук А.В. Применение отходов бумажных предприятий для получения теплоизоляционных материалов. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2007. № 3. С.36–39.
7. Wang Qingtao, Huaqin Yu, Tao Ben, Qiang Li, Fengzhi Li, Huijun Xu, Haibo Qiao, Qingyang Du. Preparation of lightweight high-strength thermal insulation and decoration integration porous ceramics using red mud. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2019. P. 1–8.
8. Руппик М. Применение органических и неорганических порообразующих добавок. Кирпич и черепица. 2007. № 2. С. 24–28.
9. Оксамит Т. В. Регулювання процесів структуроутворення керамічних мас системи «глина полімінеральна-каолініт-польовошпатова сировина». *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2014. № 5/5 (71). С. 49–55.
10. Pierre-Marie Nigay, Thierry Cutard, Ange Nzihou. The impact of heat treatment on the microstructure of a clay ceramic and its thermal and mechanical properties. Ceramics International. 2017. Vol. 43 (2). P. 1747–1754. URL: https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01619238/document.
11. Щукіна Л. П., Пилипчатін О. В., Галушка Я. О., Міхеєнко Л. О. Вплив органічних та неорганічних поризаторів на властивості пористо-пустотілої будівельної кераміки *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2012. № 32. С. 32 − 38.
12. Винарский М.С., Лурье М.В. *Планирование эксперимента в технологических исследованиях.* Київ: Техніка, 1975. 135 с.
13. *ДСТУ Б В.2.7-42-97. Будівельні матеріали. Методи визначення водопоглинання, густини й морозостійкості будівельних матеріалів і виробів.* Вид. офіц. Київ: Держкоммістобудування України, 1997. 25 с.
14. Книгина Г. И., Вершинина Э. Н. *Лабораторные работы по технологии строительных и легких пористых заполнителей*. Москва: Вища школа, 1972. 197 с.

References (transliterated)

1. Yurkovs’ka N. R. Enerhoefektyvnist’ budivel’ yak vazhlyvyy faktor suchasnoho budivnytstva [Energy efficiency of buildings as an important factor in modern construction] 2016. Available at: https://www.sworld.com.ua/konfer42/108.pdf.
2. Grechin V.YU. Stenovaya keramika kompanii Wienerberger dlya stroitel’stva zhilykh domov [Wall ceramics from Wienerberger for the construction of residential buildings] *Budivel□ni materialy, vyroby ta sanitarna tekhnika.* 2006. Vol. 22., pp. 17–21.
3. Semehen R. I., Vasylyshyn O. YA., Yakymechko YA. B. Keramichni teploizolyatsiyni materialy nyz□kotemperaturnoho spikannya [Ceramic heat-insulating materials of low-temperature sintering] Visnyk Natsionalnoho universytetu «L’vivs’ka politekhnika» [Bulletin of the National University «Lviv Polytechnic»], 2007, no. 590, pp. 304–307.
4. Kotlyar V. D., Ustinov A. V., Kovalev V. YU., Terekhina YU. V., Kotlyar A. V. Keramicheskiye kamni kompressionnogo formovaniya na osnove opok i otkhodov ugleobogashcheniya [Ceramic stones of compression molding based on flasks and waste of coal preparation] Stroitel’nyye materialy, 2013, no. 4, pp. 44–46.
5. Subota I. S., Spas□onova L. M., Bulka T. I., Tokova M. I. Zastosuvannya zoloshlakovykh vidkhodiv dlya vyrobnytstva budivel□noyi keramiky [Application of ash and slag waste for production of building ceramics] Promyslove budivnytstvo ta inzhenerni sporudy , 2019, no. 1, pp. 45–48.
6. Gomelya N.D., Ivanenko Ye.I., Goncharuk A.V. Primeneniye otkhodov bumazhnykh predpriyatiy dlya polucheniya teploizolyatsionnykh materialov [The use of waste paper enterprises to obtain thermal insulation materials] *Ekotekhnologii i resursosberezheniye*, 2007, no. 3, pp. 36–39.
7. Wang Qingtao, Huaqin Yu, Tao Ben, Qiang Li, Fengzhi Li, Huijun Xu, Haibo Qiao, Qingyang Du. Preparation of lightweight high-strength thermal insulation and decoration integration porous ceramics using red mud. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2019. pp. 1–8.
8. Ruppik M. Primeneniye organicheskikh i neorganicheskikh poroobrazuyushchikh dobavok [Application of organic and inorganic pore-forming additives] *Kirpich i cherepitsa*, 2007. No. 2, pp. 24–28.
9. Oksamyt T. V. Rehulyuvannya protsesiv strukturoutvorennya keramichnykh mas systemy «hlyna polimineral□na-kaolinit-pol ovoshpatova syrovyna» [Regulation of processes of structure formation of ceramic masses of the system clay polymineral-kaolinite-feldspar raw materials] Vostochno-Yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy [Eastern European Journal of Advanced Technologies], 2014, no. 5/5 (71). pp. 49–55.
10. Pierre-Marie Nigay, Thierry Cutard, Ange Nzihou. The impact of heat treatment on the microstructure of a clay ceramic and its thermal and mechanical properties. Ceramics International. 2017. Vol. 43 (2). P. 1747–1754. Available at: https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01619238/document.
11. Shchukina L. P., Pylypchatin O. V., Halushka YA. O., Mikheyenko L. O. Vplyv orhanichnykh ta neorhanichnykh poryzatoriv na vlastyvosti porysto-pustotiloyi budivel□noyi keramiky [Influence of organic and inorganic porous agents on the properties of porous-hollow building ceramics] Vestnik NTU «KhPI» [Bulletin of NTU «KhPI»], 2012, no. 32, pp. 32 – 38.
12. Vinarskiy M.S., Lur’ye M.V. Planirovaniye eksperimenta v tekhnologicheskikh issledovaniyakh [Planning an experiment in technology research]. Kiev: Technology, 1975. 135 p.
13. *DSTU B V.2.7-42-97. Budivel□ni materialy. Metody vyznachennya vodopohlynannya, hustyny y morozostiykosti budivel□nykh materialiv i vyrobiv* [State Standard B V.2.7-42-97. Building

materials. Methods for determining water absorption, density and frost resistance of building materials and products] Kyiv: State Committee for Urban Development of Ukraine Publ., 1997. 25 p.
14. Knigina G. I., Vershinina E. N. Laboratornyye raboty po tekhnologii stroitel'nykh i legkikh poristykh zapolniteley [Laboratory work on the technology of construction and light porous aggregates] Moscow, Vishcha school, 1972. 197 p.

Надійшла (recrived) 09.09.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Щукіна Людмила Павлівна (Щукина Людмила Павловна, Shchukina Liudmyla Pavlivna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; тел.: +38(057) 707-64-82; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5817-4279; e-mail: shchlp2016@gmail.com.

Гамова Ольга Олександрівна (Гамова ольга Александровна, Hatova Olha Oleksandrivna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; тел.: +38(057) 707-60-51; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2814-9790; e-mail: gamova80@gmail.com.

Гкрасьов Максим Юрійович (Герасев Максим Юрьевич, Herasev Maksym Yurevych) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент групи ХТ-119св кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; тел.: +38(057) 707-64-82; e-mail: maksym.herasov@ihti.khpi.edu.ua.

УДК 666.792:621.9.025.7 doi: 10.20998/2079-0821.2021.02.14

О.Ю. ФЕДОРЕНКО, Л.О. ЯЩЕНКО, Д.О. ФЕДОРЕНКО, В.О. ФЕДОРОВИЧ, О.М. КОНЄВ

РОЗРОБКА ЛЕГКОПЛАВКИХ СКЛОКЕРАМІЧНИХ ЗВ'ЯЗОК ДЛЯ ВИСОКОРЕСУРСНОГО АЛМАЗНО-АБРАЗИВНОГО ІНСТРУМЕНТУ

Дослідження спрямовано на створення високоресурсних алмазно-абразивних інструментів з крупнопористою структурою робочого шару, використання яких зменшує виникнення дефектів шліфування при обробці чутливих до перегріву матеріалів. За наявності відкритої структури робочого шару забезпечується ефективне видалення стружки, що виключає зниження різальної здатності інструменту внаслідок забруднення шліфувальним шламом та створює сприятливі умови для інтенсивного різання матеріалів при використанні за швидкісних режимів шліфування. Для реалізації цієї задачі розроблено легкоплавкі склокерамічні зв'язки для алмазно-абразивних інструментів, які дозволяють збільшити ресурс експлуатації інструменту завдяки попередженню передчасного руйнування алмазних зерен та створенню умов для раціонального самозвточування алмазних зерен під час шліфування. З використанням комплексу розрахункових даних щодо основних характеристик склокомпозицій шляхом факторного планування визначено залежності «склад – властивості» та встановлено область оптимальних складів склокерамічних зв'язок, які забезпечують спікання алмазовмісного композиту за температури 550–650 °С. Показана ефективність використання алюмосилікатних мікросфер техногенного походження як структуроутворюючого наповнювача, що забезпечує формування крупнопористої структури. Визначено особливості хімічного і фазового склад техногенних золосфер, вилучених із золи виносу Криворізької ТЕС. Встановлено, що при спіканні алмазоносного шару інструменту в оболонці золосфер відбувається формування кристалічних новоутворень з високою твердістю (герциніт, муліт, маггеміт, шпінель). З використанням золосфер та розроблених легкоплавких зв'язок, до складу яких входять до 30 мас. % відходів скловиробництва, виготовлено лабораторні зразки алмазовмісних композитів з відкритою пористістю 45–50 %. Дослідження їх мікроструктури та морфологічних особливостей дозволили визначити розміри пор (130–200 мкм) та встановити, що при шліфуванні відбувається часткове руйнування золосфер з утворенням додаткових різальних елементів, що підвищує різальну здатність інструменту в цілому. Результати досліджень вказують на доцільність використання обраного підходу до вибору складових алмазно-керамічного композиту, а також режимів термообробки алмазоносного шару при створенні інструменту. Такий підхід суттєво розширить можливості виготовлення алмазно-абразивного інструменту на легкоплавких склокерамічних зв'язках та сприятиме покращенню обробки деталей з важкооброблюваних матеріалів.

Ключові слова: алмазно-абразивний інструмент, легкоплавка склокерамічна зв'язка, техногенні мікросфери, крупнопориста структура робочого шару, різальна здатність.

Е.Ю. ФЕДОРЕНКО, Л.А. ЯЩЕНКО, Д.О. ФЕДОРЕНКО, В.А. ФЕДОРОВИЧ, А.Н. КОНЕВ

РАЗРАБОТКА ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ СВЯЗОК ДЛЯ ВЫСОКОРЕСУРСНОГО АЛМАЗНО-АБРАЗИВНОГО ИНСТРУМЕНТА

Исследования направлены на создание высокоресурсных алмазно-абразивных инструментов с крупнопористой структурой рабочего слоя, использование которых уменьшает возникновение дефектов шлифования при обработке чувствительных к перегреву. Формирование открытой структуры рабочего слоя обеспечивает эффективное удаление стружки, исключает снижение режущей способности инструмента вследствие загрязнения шлифовальным шламом и создает благоприятные условия для интенсификации обработки материалов при использовании скоростных режимов резания. В рамках исследований разработаны легкоплавкие стеклокерамические связки для алмазно-абразивных инструментов, которые позволяют увеличить ресурс эксплуатации инструмента благодаря предупреждению преждевременного разрушения алмазных зерен и созданию крупнопористой открытой структуры рабочего слоя. С использованием комплекса расчетных данных об основных характеристиках стекомпозиций путем факторного планирования определены зависимости «состав – свойства» и установлена область оптимальных составов стеклокерамических связок, обеспечивающих спекание алмазосодержащего композита при температуре 550–650 °С. Показана эффективность использования алюмосиликатных микросфер техногенного происхождения как структурообразующего наполнителя, обеспечивающего формирование крупнопористой структуры. Определены особенности химического и фазового состав техногенных золосфер, извлеченных из золы уноса Криворожской ТЭС. Установлено, что при спекании алмазоносного слоя инструмента в оболочке золосфер происходит формирование кристаллических новообразований с высокой твердостью (герцинит, муллит, маггемит, шпинель). С использованием золосфер и разработанных легкоплавких связок, в состав которых входят до 30 масс. % стеклоотходов, изготовлены лабораторные образцы алмазосодержащих композитов с открытой пористостью 45-50%. Исследования их микроструктуры и морфологических особенностей позволили определить размеры пор (130-200 мкм) и установить, что при шлифовании происходит частичное разрушение золосфер с образованием дополнительных режущих элементов, что повышает режущую способность инструмента в целом. Результаты исследований свидетельствуют о целесообразности использования предложенного подхода при выборе состава алмазно-керамического композита и режимов термообработки алмазоносного слоя при создании инструмента. Такой подход существенно расширит возможности изготовления высокоресурсного алмазно-абразивного инструмента на легкоплавких стеклокерамических связках и будет способствовать улучшению обработки деталей из труднообрабатываемых материалов.

Ключевые слова: алмазно-абразивный инструмент, легкоплавкая стеклокристаллическая связка, техногенные микросферы, крупнопористая структура рабочего слоя, режущая способность.

© О.Ю. Федоренко, Л.О. Ященко, Д.О. Федоренко, В.О. Федорович, О.М. Конєв, 2021

O.YU. FEDORENKO, L. O. YASHCHENKO, D.O. FEDORENKO, V.O. FEDOROVYCH, O.M. KONIEV

DEVELOPMENT OF LOW-MELTING GLASSCERAMIC BONDS FOR HIGH RESOURCE DIAMOND-ABRASIVE TOOLS

Research is aimed at creating high-resource diamond-abrasive tools with a large-pore structure of the working layer, the use of which reduces the occurrence of grinding defects when processing materials sensitive to overheating. The formation of an open structure of the working layer ensures effective chip removal, which excludes a decrease in the cutting ability of the tool due to contamination with grinding sludge and creates favorable conditions for intensifying the processing of materials when using high-speed cutting modes. As part of the research, low-melting glass-ceramic binders for diamond-abrasive tools have been developed, which make it possible to increase the tool service life due to the prevention of diamond grains premature destruction and the creation of a large-pore open structure of the working layer. Using a set of calculated data about the main characteristics of glass compositions by factor planning means, the dependences «composition - properties» were determined and the area of optimal compositions of glass-ceramic bonds was established, which ensure sintering of a diamond-containing composite at a temperature of 550–650 °C. The efficiency of the use of alumino-silicate microspheres of technogenic origin as a structure-forming filler providing the formation of a large-pore structure is shown. The features of the chemical and phase composition of the technogenic spheres recovered from the fly ash of the Krivoy Rog TPP have been determined. It has been established that when the diamond-bearing layer of the tool is sintered in the shell of the ash spheres, crystalline new formations with high hardness (hercynite, mullite, maghemite, spinel) are formed. Using ash spheres and developed low-melting binders, which include up to 30 mass. % of glass waste, the laboratory samples of diamond-containing composites with open porosity of 45-50% were made. Studies of their microstructure and morphological features made it possible to determine the pore size (130-200 μm) and establish that during grinding, partial destruction of ash spheres occurs with the formation of additional cutting elements, which increases the tool cutting ability. The research results indicate the advisability of using the proposed approach for selection of the diamond-ceramic composite components and the modes of heat treatment of the diamond-bearing layer when creating a tool. This approach will significantly expand the possibilities of manufacturing large-pore diamond-abrasive tools with a high service life at minimal material costs and will improve the processing of parts made of difficult-to-machine materials.

Keywords: diamond abrasive tool, low-melting glass-crystalline bond, technogenic microspheres, large-pore structure of the working layer, cutting ability.

Вступ. Сучасний рівень науки і техніки визначає високі вимоги до якості і продуктивності обробки поверхонь деталей та обумовлює необхідність створення нових високоефективних інструментів для потреб підприємств різного спрямування машинобудівної галузі, а також військово-промислового комплексу. На сьогодні алмазне шліфування є найбільш високопродуктивним способом обробки деталей з важкооброблюваних матеріалів: твердих сплавів, ситалів, кераміки, а також надтвердих неметалічних матеріалів на основі алмазу та кубічного нітриду бора (ІІІ). Незважаючи на численні дослідження в напрямку удосконалення технології виготовлення алмазно-абразивного інструменту (ААІ), питання підвищення його продуктивності та ресурсності залишається відкритим [1-3].

Одним з перспективних напрямків підвищення ефективності алмазно-абразивної обробки є використання алмазних кругів на керамічних зв'язках, які у порівнянні з металевими або полімерними зв'язками підвищують твердість алмазоносного шару ААІ, збільшують припустиму температуру шліфування, забезпечують високу точність обробки деталей з інструментальних металів і сплавів, композиційних матеріалів, склокераміки та здатні до раціонального самозаточування [3–6]. Головний недолік існуючих керамічних зв'язок для ААІ пов'язаний з високою температурою спікання таких керамоматричних композитів. Тому відомі типові керамічні зв'язки застосовують переважно для виготовлення шліфувального інструменту з температуростійких абразивів (ельбору або корунду). Як відомо, спікання алмазовмісних композитів в таких умовах викликає передчасне руйнування алмазних зерен внаслідок виникнення в них напруг, а також графітизації, що унеможливлює використання типових керамічних зв'язок при виготовленні ААІ [7, 8].

З огляду на вищевикладене, створення високоресурсних алмазно-абразивних інструментів з використанням легкоплавких склокерамічних зв'язок із заданими властивостями, які забезпечують збереження цілісності зерен при спіканні алмазовмісного шару на етапі виготовлення інструментів та покращують алмазоутримання при шліфуванні, є актуальним.

Мета роботи. Широке застосування, а в багатьох випадках і незамінність алмазно-абразивного інструменту (ААІ) в різних областях промисловості визначають актуальність наукових досліджень в напрямку удосконалення складів і властивостей алмазно-абразивних композитів, в тому числі, зв'язок для підвищення їх працездатності і інтенсифікації процесу шліфування. Тому метою даного дослідження була розробка легкоплавких склокерамічних зв'язок із комплексом заданих фізико-механічних і теплофізичних властивостей для виготовлення алмазовмісного композиту у виробництві алмазно-абразивних інструментів.

Основна частина. Невпинний темп зростання потреб багатомільярдної абразивної індустрії вимагає розробки нових і вдосконалення існуючих складів аб-

разивних інструментів. Завдяки рекордній твердості алмаз є незамінним при обробці виробів з важкооброблюваних матеріалів. Абразивні інструменти нового покоління з надтвердих матеріалів, зокрема алмазно-абразивні, користуються широким попитом у всіх галузях, пов'язаних з надточною обробкою деталей з різних груп матеріалів для потреб авіа- та машинобудування, електроніки та енергетики.

На сьогодні ринок алмазно-абразивного інструменту на сьогодні представлений інструменттами на органічних (полімерних, вулканітових) та неорганічних (металевих, керамічних) зв'язках. ААІ на полімерних та металевих зв'язках не забезпечують раціонального самозаточування інструменту та швидко «засалюються», що призводить до передчасної втрати ріжучої здатності, необхідності використання штучних методів відновлення їх робочої поверхні та зниження якості та продуктивності обробки. Натомість використання ААІ на керамічних звязках дозволяють вести обробку в режимі раціонального самозаточування, коли в процесі шліфування відбувається оновлення різальних поверхонь зерен та їх видалення з робочої поверхні після остаточної втрати різальної здатності. Серед переваг ААІ на керамічних зв'язках можна відзначити точність, підвищену продуктивність обробки деталей, а також можливість «холодного» шліфування.

Основним недоліком існуючих композитів на керамічних зв'язках є висока температура формування (понад 800 °С), за яких відбувається графітизація алмазів. Вказаний недолік можна подолати за рахунок використання легкоплавкої склокерамічної зв'язки, яка забезпечує спікання алмазоносного шару інструменту за зниженої температури (550-600 °С). В свою чергу склокерамічні зв'язки надають можливості для формування крупнопористої структури керамоматричного алмазовмісного композиту з регульованою пористістю. В цьому випадку виключається «засалювання» робочої поверхні алмазних кругів, що спричиняє виникнення дефектів шліфування (припалів) завдяки зниженню температури в зоні різання внаслідок інтенсифікації повітряного потоку, який потрапляє в зону різання.

Аналіз сучасних розробок, спрямованих на отримання високоструктурного крупнопористого абразивного інструменту, свідчить, що формування поруватої структури відбувається за механізмом спучування (за умови використання газотвірних добавок) або при використанні керамічних мікросфер як структуроутворюючого наповнювача. Зокрема для виготовлення високоструктурних корундових абразивних кругів використовують сферокорунд. Проте їх виготовлення відбувається за високих температур (950-1350 °С залежно від складу керамічної зв'язки), що є неприпустимим для алмазно-абразивного інструменту, оскільки високотемпературний випал спричиняє графітизацію алмазних зерен [9].

Втім існує перспектива використання техногенних мікросфер (золосфер), які утворюються при спалюванні вугілля на підприємствах паливно-енергетичного комплексу та знайшли використання як заповнювач композиційних в'яжучих матеріалів [10, 11]. Золосфери мають ідеальну сферичну форму та володіють унікальним комплексом властивостей: низька густина (200–600 кг/м^3); жаростійкість (температура плавлення понад 1200 ºС), міцність на всебічний стиск (5–10 МПа); низька теплопровідність (0,07–0,11 Вт/(м·К)), хімічна стійкість [12]. На сьогодні вже існують технології вилучення золосфер із золи-виносу теплоелектростанцій ТЕС, що дозволяє розглядати порожнисті алюмосилікатні золосфери, як ресурсоцінну техногенну мінеральну сировину, що є аналогом штучних алюмосилікатних мікросфер. До того ж використання у матеріалоємному виробництві абразивного інструменту золосфер, які разом із золошлаковими відходами (ЗШВ) збираються у величезних об'ємах у шламонакопичувачах, сприятиме вирішенню проблеми утилізації відходів ТЕС та поліпшенню екологічного стану навколишнього середовища [12, 13].

Отже необхідність розробки легкоплавких зв'язок для ААІ та перспективність використання золосфер для досягнення поставленої мети авторами було послідовно вирішено наступні задачі:

– з використанням прикладних програм розраховано властивості модельних композицій в рідкому та твердому стані;

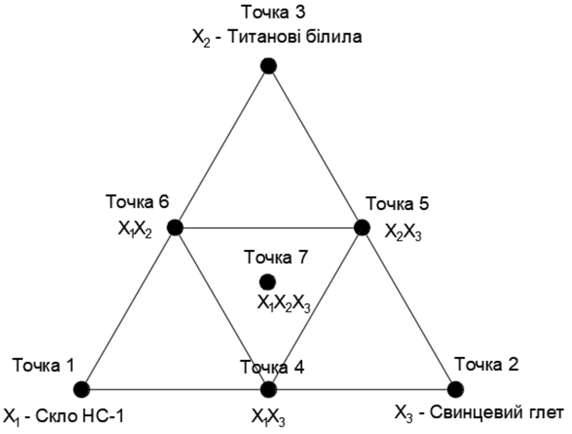
– за результатами факторного планування встановлено відповідні залежності «склад – властивості» модельних композицій та визначено область оптимальних складів зв'язки;

– експериментально досліджено склад та властивості техногенних золосфер, як структуроутворюючого наповнювача абразивних композитів;

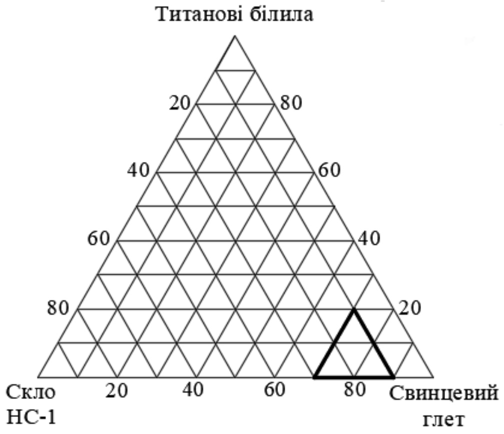
– розроблено склад алмазовмісних композитів та досліджено їх морфологічні особливості.

Для вирішення задачі вибору оптимального складу трикомпонентної сировинної суміші і вивчення взаємозв'язку складу і основних властивостей склокерамічної зв'язки, що визначає її функціональність, використовували симплекс-ґратчастий метод

Шеффе, суть якого полягає в отриманні аналітичних залежностей властивостей від складу матеріалу з використанням спеціальних алгоритмів [14]. Враховуючи можливу нелінійність аналітичних залежностей «склад – властивості», при плануванні експерименту використана спеціальна кубічна модель (рис. №1а). Як фактори Xi (i = 1...3) прийнято наступний вміст компонентів сумішей: склобій (натрій-кальцій-силікатне скло НС-1) 10–30 мас. %; титанові білила 0–20 мас. %; свинцевий глет 70–90 мас. %. При цьому вміст нітрату вісмуту (ІІІ) у складі сумішей залишався сталим – 8 мас. % (понад 100 % на суху речовину). Область факторного простору експерименту представлена на рис. №1б.



а



б

Рисунок 1 – Область дослідного факторного простору: *а* – розташування експериментальних точок на симплексі неповного 3-го порядку, *б* – область факторного простору експерименту

В табл. 1 приведена план-матриця експерименту в натуральному масштабі факторів. Хімічний склад дослідних модельних композицій проводили з використанням відомостей щодо хімічного складу компонентів сировинних сумішей та урахуванням введення до складу добавки нітрату вісмуту (ІІІ) в кількості 8 мас. % (понад 100 % на суху речовину). Результати розрахунків подано в табл. 2.

Таблиця 1 – План-матриця експерименту в натуральному масштабі факторів

№ точки	Шифр складу	Вміст компонентів у складі сировинної суміші, мас. %		
		Склобій	Свинцевий глет	Титанові білила
1	1	30	70	0
2	2	10	90	0
3	3	10	70	20
4	12	20	80	0
5	13	10	80	10
6	23	20	70	10
7	123	16,67	76,77	6,67

В подальшому проводили прогнозні розрахунки властивостей розплаву модельних композицій та вітрифікованої зв'язки в твердому стані. Серед властивостей зв'язки в твердому стані були розглянуті теплофізичні та фізико-механічні властивості. Слід звернути увагу на те, що саме фізико-механічні властивості зв'язки обумовлюють такі важливі характеристики алмазовмісного шару абразивних інструментів як продуктивність, тривалість ефективної експлуатації, алмазоутримання. Адитивним методом для вітрифікованих зв'язок можна спрогнозувати дійсну густину, модулі пружності та здвигу, а також твердість. Результати розрахунків основних фізико-механічних властивостей модельних композицій згідно стандартних методик надані в табл. 3.

В подальшому результати прогнозних розрахунків використовували для обробки даних планованого експерименту, що дозволило здійснити вибір раціонального складу легкоплавкої зв'язки відповідно до задач дослідження. Узагальнення та аналіз отриманих даних дозволили визначити область оптимальних складів композицій (рис. 2), які задовольняють висунуті вимоги як за властивостями розплаву, що визначають інтенсивність спікання алмазовмісного композиту, так і за властивостями зв'язки, що обумовлюють поведінку алмазоносного шару інструменту при шліфуванні.

Склади та властивості легкоплавких склокерамічних зв'язок А, В, С, які належать до області оптимальних композицій, надані відповідно в табл. 4, 5. Для порівняння спроектований склад

зв’язки D, при виготовленні якої як склоутворюючу складову використовували борну кислоту (замість ампульного бою). Експериментальні дослідження плавкості розроблених склокерамічних зв’язок показали, що температура їх плавлення знаходиться в інтервалі температур 500–600 ºС, що відповідає поставленій меті. При цьому найнижчою температурою плавлення (500 °С) характеризується зв’язка D, а найширший інтервал плавлення (60 °С) має зв’язка А.

Таблиця 2 – Хімічний склад модельних композицій

Модельні композиції	Вміст компонентів*, мас.%									
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	B_2O_3	Na_2O	K_2O	PbO	TiO_2	Σ
1	21,9	1,35	0,3	2,1	1,2	2,55	0,6	70	0	100
2	7,3	0,45	0,1	0,7	0,4	0,85	0,2	90	0	100
3	7,3	0,45	0,1	0,7	0,4	0,85	0,2	70	20	100
4	14,6	0,9	0,2	1,4	0,8	1,7	0,4	80	0	100
5	7,3	0,45	0,1	0,7	0,4	0,85	0,2	80	10	100
6	14,6	0,9	0,2	1,4	0,8	1,7	0,4	70	10	100
7	12,12	0,75	0,16	1,13	0,66	1,41	0,33	76,77	6,67	100
* всі композиції містять 4,52 мас. % Bi_2O_3										

Таблиця 3 – Розрахункові властивості модельних композицій

Модельні композиції	Уявна густина ρ, кг/м^3	Модуль зсуву G, Н/м^2	Модуль пружності E, Н/м^2	Коефіцієнт Пуассона μ	Твердість, Н/мм^2
1	3882,81	$1{,}87 \cdot 10^{10}$	$5{,}1 \cdot 10^{10}$	0,2554	6511
2	4319,6	$1{,}56 \cdot 10^{10}$	$4{,}51 \cdot 10^{10}$	0,2691	3281
3	4154,6	$2{,}64 \cdot 10^{10}$	$7{,}02 \cdot 10^{10}$	0,2139	6419
4	4101,21	$1{,}71 \cdot 10^{10}$	$4{,}81 \cdot 10^{10}$	0,2623	4896
5	4637,1	$2{,}1 \cdot 10^{10}$	$5{,}76 \cdot 10^{10}$	0,2415	4850
6	4018,71	$2{,}25 \cdot 10^{10}$	$6{,}06 \cdot 10^{10}$	0,2347	6465
7	4120,99	$2{,}02 \cdot 10^{10}$	$5{,}54 \cdot 10^{10}$	0,2461	5394

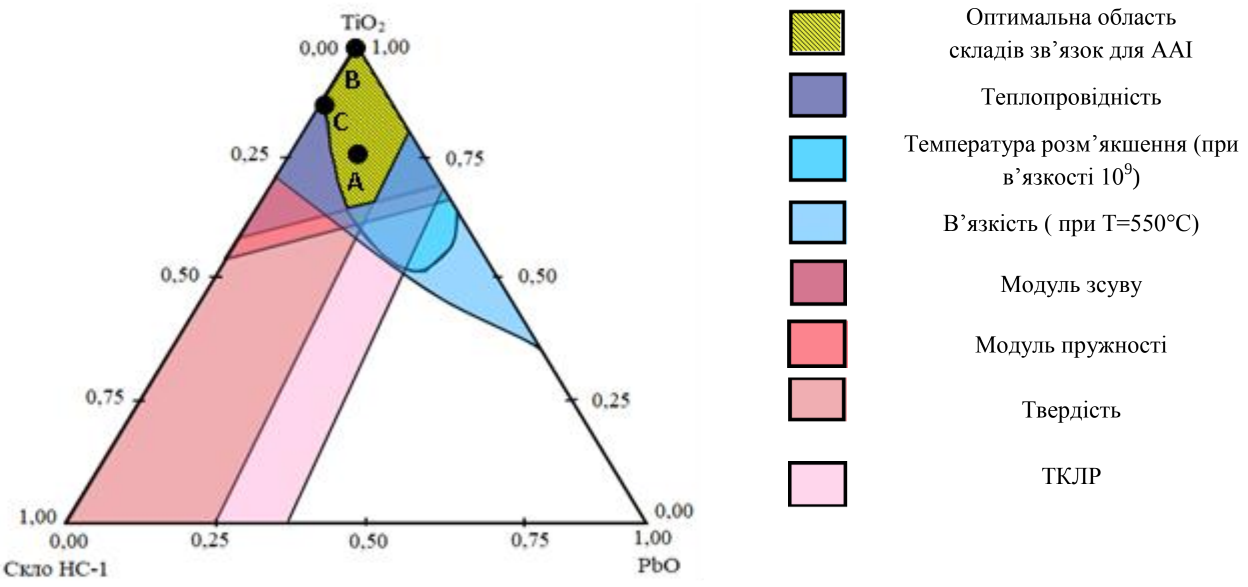


Рисунок 2 – Обрана область сировинних композицій для розробки легкоплавких склокерамічних зв’язок для алмазно-абразивного інструменту

Таблиця 4 – Сировинні композиції для отримання склокерамічних зв’язок, спроектованих в межах оптимальної області складів модельних композицій

Компоненти сировинної суміші	Вміст компонентів у складі зв’язок, мас. %			
	A	B	C	D
Титанові білила	16	20	19	—
Свинцевий глет	73	70	70	70,34
Бій ампульний (склад НС-1)	11	10	11	—
Борна кислота	—	—	—	11,96
Оксид купруму (ІІ)	—	—	—	12,56
Глинозем ГО-00	—	—	—	5,14
$Bi(NO_3)_3$ (понад 100 %)	8	8	8	8

Таблиця 5 – Властивості розроблених склокерамічних зв’язок

Властивості	A	B	C	D
Характеристики зв’язок у стані розплаву				
В’язкість η , Па·с (lgη) за температури спікання композиту 550 °С	2	2,4	2,6	3,57
Температура розм’якшення (η =10^9 Па·с)	400	405	405	430
Характеристики зв’язок в твердому стані				
ТКЛР $\alpha\cdot10^6$,1/К	10,6	10,6	10,8	8,59
Теплопровідність, Вт/м·К	0,34	0,36	0,35	–
Модуль пружності, Н/м^2	$7\cdot10^{10}$	$6{,}8\cdot10^{10}$	$6{,}6\cdot10^{10}$	–
Модуль здвигу, Н/м^2	$2{,}6\cdot10^{10}$	$2{,}5\cdot10^{10}$	$2{,}45\cdot10^{10}$	–
Твердість за Віккерсом, Н/мм^2	$6{,}5\cdot10^9$	$6{,}5\cdot10^9$	6250	–

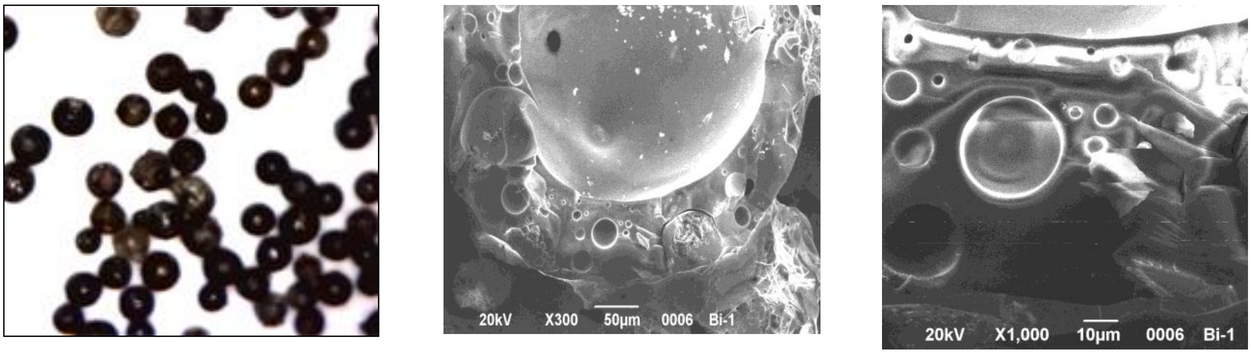
Дослідження фазового складу розробленої склокерамічної зв’язки (склад D) здійснювали з використанням рентгенофазового аналізу (ДРОН 3М, CuKα-випромінювання; нікелевий фільтр). У складі продуктів випалу зв’язки (пробу отримано за умов спікання керамоматричного алмазовмісного композиту) ідентифіковано значну кількість рентгеноаморфної склофази та наступні кристалічні фази: тенорит (CuO), мідьвмісна шпінель ($CuO\cdot Al_2O_3$), сполука складу $4PbO\cdot Al_2O_3\cdot B_2O_3$. Отже результати РФА свідчать про склокристалічний характер зв’язки. При цьому наявність мідьвмісної шпінелі (аналога природного термаерогініту, що має густину 4,87 г/см^3 і твердість за Моосом 7 [15]), є позитивним технологічним фактором, оскільки присутність цієї фази підвищує зносостійкість зв’язки.

Для виготовлення крупнопористих алмазовмісних керамоматричних композитів з регульованою пористістю як структуроутворюючий наповнювач використовували золосфери, вилучені з золи-виносу Криворізької ТЕС (рис. 3). Експериментально визначено властивості золосфер Криворізької ТЕС: насипна густина – 0,4 г/см^3; питома густина – 0,7 г/см^3; міцність на всебічне стиснення – 10 МПа. Рентгенофазовий аналіз (РФА) показав, що матеріал золосфер є практично рентгеноаморфним, оскільки містить лише сліди кристобаліту. Встановлені морфологічні особливості золосфер: товщина оболонки (60–70 мкм), скловидний характер матеріалу з якої вона складається, наявність в крупних (20–25 мкм) і дрібних (до 5 мкм) сферичних пор.

Оскільки після термообробки золосфер була помічено зміна їх кольору, зроблено припущення щодо можливості формування в них кристалічних новоутворень під час випалу композиту. З використанням якісного РФА досліджено фазовий склад золосфер після годинної витримки за температури 600 °С. За результатами досліджень в якості основних фаз ідентифіковані герциніт $FeO\cdot Al_2O_3$, муліт $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$, маггеміт γ-Fe_2O_3 та гематит α-Fe_2O_3. У підпорядкованій кількості присутня шпінель $MgO\cdot Al_2O_3$ і кварц SiO_2. Як відомо, кристалічні фази герценіту, маггеміту та шпінелі, що кристалізуються у кубічній сингонії, мають підвищену густину і твердість. Наявність мулітової фази в зв’язці сприяє підвищенню її хімічної стійкості та розширює інтервал плавлення. Таким чином, утворення в оболонках золосфер вказаних фаз в умовах спікання алмазовмісного композиту сприяти-

ме збільшенню абразивності наповнювача та ефективності шліфування отриманим з його використанням високоструктурним інструментом. Отже, одержані дані підтвердили нашу гіпотезу щодо перспективності застосування золосфер як структуроутворюючого наповнювача, здатного виконувати роль вторинного абразиву, при виготовленні ААІ на легкоплавких склокерамічних зв'язках.

В подальшому з використанням розроблених легкоплавких склокерамічних зв'язок були виготовлені лабораторні зразки алмазовмісних композитів з використанням алмазних порошків різної зернистості (АС6 160/125 та АС6 80/63) та золосфер фракцій 0,315–0,5 мкм та 0,15–0,315 мкм. Для цього суміш тонкодисперсних компонентів зв'язки змішували з алмазним порошком в кількості 11,73 мас. %, що відповідає 25 %-й концентрації зерен в алмазоносному шарі інструменту, а також золосферами, вміст яких залежав від фракції та становив відповідно 20 % і 30 %. Брикетування шихт здійснювали під тиском 5 МПа та піддавали вільному випалу в силітовій печі за температури 550 °С з витримкою впродовж 15 хв. Для випалених зразків визначили показники відкритої пористості (43,61–50,68 %) та лінійної усадки (0,71–1,07 %).



а) б) в)

Рисунок 3 – Мікрофотознімки золосфер, вилучені з відходів Криворізької ТЕС:
а) збільшення ×50, б) збільшення ×300, в) збільшення ×1000

Дослідження мікроструктури отриманих високоструктурних алмазовмісних композитів на легкоплавкій склокристалічній зв'язці показало, що алмазоносний шар складається з склокерамічної матриці, яка утримує алмазні зерна і золосфери та містить як ізольовані, так і сполучені пори розміром 100–200 мкм. Зв'язка щільно огортає зерна, забезпечуючи необхідне алмазоутримання на робочій поверхні інструменту. На вільних від зв'язки поверхнях золосфер помітні кристалічні новоутворення, що відрізняються за формою та розмірами. Під час шліфування золосфери, в яких за даними РФА кристалізуються високотверді фази (шпінель, герциніт і муліт), не зазнають остаточного руйнування, а утворюють додаткові різальні елементи.

Висновки. В результаті комплексу теоретичних і експериментальних досліджень розроблено серію легкоплавких склокристалічних зв'язок, використання яких дозволяє вести спікання алмазоносного шару ААІ за температури 550–650 °С. Показана можливість використання при виготовленні зв'язок до 30 % склобою натрій-кальцій-силікатного складу (НС-1), що дозволить знизити собівартість виробництва ААІ. Встановлено, що при нагріванні зв'язки утворюються фази, які збільшують її зносостійкість (мідна шпінель), розширюють інтервал плавлення, що покращує спікання композиту (муліт) та є нерозчинними у водних змащувально-охолоджуючих розчинах лужного характеру (рН = 8,5–10,5).

Визначено хімічний та фазовий склад золосфер Криворізької ТЕС, показана доцільність їх використання в якості структуроутворюючого наповнювача, що виконує роль вторинного абразиву. Встановлено, що в умовах спікання алмазоносного шару на легкоплавких склокерамічних зв'язках відбувається утворення високотвердих фаз (маггеміту, герциніту, шпінелі), що поліпшує їх абразивні властивості. Показано, що за умови введення 20–30 % золосфер до складу алмазно-керамічної композиції поруватість алмазоносного шару інструменту змінюється в межах 43–50 %. При цьому розміри пор (100–200 мкм), які утворюють золосфери, забезпечують відведення шламу, що попереджає «засалювання» робочої поверхні інструменту та забезпечує бездефектне шліфування. Показано, що при шліфуванні відбувається часткове руйнування золосфер та утворення додаткових різа-

льних елементів на робочій поверхні інструмента, що сприяє підвищенню продуктивності обробки.

Проведені дослідження вказують на доцільність використання комплексного теоретичного та емпіричного підходу до вибору раціональних характеристик компонентів високоструктурних крупнопористих ААІ та оптимальних умов спікання алмазоносного шару при виробництві алмазно-абразивного інструменту на легкоплавких склокерамічних зв'язках. Такий підхід дозволить істотно розширити технологічні можливості виготовлення різних ААІ (кругів, брусків, головок), а також підвищити ресурсність інструменту та ефективність процесу шліфування.

Список літератури

1. Uede K. Latest technical trends of machine tools. Koyo Engineering Journal English Edition. 2004. No. 165E. P. 14-19.
2. Klockea F., Barth S., Mattfeld P. High performance grinding. Procedia CIRP. 2016, Vol. 46. P. 266–271.
3. Rowe W.B. Principles of modern grinding technology.– USA: Elsevier, 2014. 480 p.
4. Chen Y., Zhang L. Polishing of diamond materials: mechanisms, modeling and implementation. – London: Springer, 2013. 174 p.
5. Staniewicz-Brudnik B., Plichta J., Nadolny K. Effect of porous glass-ceramic materials addition on the cubic boron nitride (cBN) tools properties. Optica Applicata. 2005. Vol.35. No. 4. P.809–817.
6. Boland J.N., Li X.S. Microstructural characterisation and wear behaviour of diamond composite materials. Materials. 2010. Vol.3. P.1390–1419.
7. Majstrenko A.L., Novikov N.V., Bogatyreva G.P., Olejnik N.A. Substantiation of a concept of a selective destruction of diamond synthesis product. Sverkhtverdye Materialy. 2005., No. 1,P.17–27.
8. Meng D., Yue W., Lin F., Wang C., Wu Z.Thermal stability of ultrahard polycrystalline diamond composite materials. Journal of Superhard Materials. 2015. Vol.37. P.67–72.
9. Майстренко А. Л., Боримский А. И., Девин Л. Н., Бологова Л.М., Щербаков А.В., Сулима А.Г. К вопросу о механизме разупрочнения кристаллов синтетического алмаза при высокотемпературном нагревании. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.М. Бакуля НАН Украины, 2010. Вып. 13. С. 272–279.
10. Wang Q., Wang D., Chen H. The role of fly ash microsphere in the microstructure and macroscopic properties of high-strength concrete. Cement and Concrete Composites. 2017. Vol. 83. P. 125–137.
11. Jow J., Dong Y., Zhao Y., Ding S., Li Q., Wang X., Lai S. Fly Ash-based Technologies and Value-added Products Based on Materials Science. 2015 World of Coal Ash (WOCA) Conference in Nasvhille, May 5–7, 2015. 26 p.
12. Черепанов А.А., Кардаш В.Т. Комплексная переработка золошлаковых отходов ТЭЦ. Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2009. № 2. С. 98–115.
13. Liu H., Sun Q., Wang B., Wang P., Zou J. Morphology and Composition of Microspheres in Fly Ash from the Luohuang Power Plant, Chongqing, Southwestern China. Minerals. 2016. Vol. 6, No. 2. P. 30.
14. Ильченко К. Д., Морозенко Е. П. Планирование эксперимента при исследовании теплофизических свойств шихтовых материалов металлургии. – Дніпропетровськ: Січ, 2004. 176 с.
15. Andal V., Buvaneswari G., Lakshmipathy R. Synthesis of CuAl2O4 Nanoparticle and Its Conversion to CuO Nanorods. Journal of Nanomaterials. Nanomaterials for Sustainable Development: the UN 2030 goals Volume 2021 |Article ID 8082522 | https://doi.org/10.1155/2021/8082522/

References (transliterated)

1. Uede K. Latest technical trends of machine tools. Koyo Engineering Journal English Edition. 2004. No. 165E. P. 14-19.
2. Klockea F., Barth S., Mattfeld P. High performance grinding. Procedia CIRP. 2016, Vol. 46. P. 266–271.
3. Rowe W.B. Principles of modern grinding technology.– USA: Elsevier, 2014. 480 p.
4. Chen Y., Zhang L. Polishing of diamond materials: mechanisms, modeling and implementation. – London: Springer, 2013. 174 p.
5. Staniewicz-Brudnik B., Plichta J., Nadolny K. Effect of porous glass-ceramic materials addition on the cubic boron nitride (cBN) tools properties. Optica Applicata. 2005. Vol.35. No. 4. P.809–817.
6. Boland J.N., Li X.S. Microstructural characterisation and wear behaviour of diamond composite materials. Materials. 2010. Vol.3. P.1390–1419.
7. Majstrenko A.L., Novikov N.V., Bogatyreva G.P., Olejnik N.A. Substantiation of a concept of a selective destruction of diamond synthesis product. Sverkhtverdye Materialy. 2005., No. 1,P.17–27.
8. Meng D., Yue W., Lin F., Wang C., Wu Z.Thermal stability of ultrahard polycrystalline diamond composite materials. Journal of Superhard Materials. 2015. Vol.37. P.67–72.
9. Maystrenko A. L., Borimskiy A. I., Devin L. N. Bologova L.M., Shcherbakov A.V., Sulima A.G. K voprosu o mekhanizme razuprochneniya kristallov sinteticheskogo almaza pri vysokotemperaturnom nagrevanii. Porodorazrushayushchiy i metalloobrabatyvayushchiy instrument – tekhnika i tekhnologiya ego izgotovleniya i primeneniya: sb. nauch. tr. – K.: ISM im. V.M. Bakulya NAN Ukrainy. 2010. Vyp. 13. S. 272–279.
10. Wang Q., Wang D., Chen H. The role of fly ash microsphere in the microstructure and macroscopic properties of high-strength concrete. Cement and Concrete Composites. 2017. Vol. 83. P. 125–137.
11. Jow J., Dong Y., Zhao Y., Ding S., Li Q., Wang X., Lai S. Fly Ash-based Technologies and Value-added Products Based on Materials Science. 2015 World of Coal Ash (WOCA) Conference in Nasvhille, May 5–7, 2015. 26 p.
12. Kompleksnaya pererabotka zoloshlakovykh otkhodov TETs / Cherepanov A.A.. Kardash V.T. // Geologiya i poleznyye iskopayemyye Mirovogo okeana. – 2009. – № 2. – S. 98–115.
13. Liu, H. Morphology and Composition of Microspheres in Fly Ash from the Luohuang Power Plant, Chongqing, Southwestern China / H. Liu, Q. Sun, B. Wang, P. Wang, J. Zou // Minerals. – 2016. – Vol. 6, No. 2. – P. 30. https://doi:10.3390/min6020030
14. Ilchenko K. D., Morozenko E. P. Ilchenko K. D. Planirovaniye eksperimenta pri issledovanii teplofizicheskikh svoystv shikhtovykh materialov metallurgii. – Dnipropetrovsk: Sich. 2004.176 s.
15. Andal V., Buvaneswari G., Lakshmipathy R. Synthesis of CuAl2O4 Nanoparticle and Its Conversion to CuO Nanorods. Journal of Nanomaterials. Nanomaterials for Sustainable Development: the UN 2030 goals Volume 2021 |Article ID 8082522 | https://doi.org/10.1155/2021/8082522/

Надійшла (recrived) 09.10.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

***Федоренко Олена Юріївна (Федоренко Елена Юрьевна, Fedorenko Olena Yuriivna)* –** доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; тел.. +38(057)707-64-82 ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0831-3485; e-mail: fedorenko_e@ukr.net.

Ященко Лариса Олександрівна (Ященко Лариса Александровна, Yashchenko Larysa Oleksanrivna) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри безпеки праці та навколишнього середовища; м. Харків, Україна; тел.: +38(057) 707-64-65; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4939-1244; e-mail: mla72@ukr.net.

Федоренко Дмитро Олегович (Федоренко Дмитрий Олегович, Fedorenko Dmytro Olehovych) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник кафедри Інтегрованих технологій машинобудування; м. Харків, Україна; тел.. +38(093)254 -51-61 ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2300-8171; e-mail: dmitriy_fedorenko@ukr.net.

***Федорович Володимир Олексійович (Федорович Владимир Алексеевич, Fedorovych Volodymyr Oleksiiovych)* –** доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», профессор кафедри кафедри Інтегрованих технологій машинобудування; м. Харків, Україна; тел.. +38(093)254 -51-61 ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4440-3656 e-mail: fedvlad49@gmail.com.

***Конєв Олександр Миколайович (Конев Александр Николаевич, Koniev Oleksandr Mykolaiovyc)* –** студент кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; м. Харків, Україна; тел. +38(057) 707-64-82; e-mail: aleksandr09konev@gmail.com.

ЗМІСТ

Дзевочко О.М., Подустов М.О., Лисаченко І.Г., Дзевочко А.І., Ворожбіян Р.М.
Дослідження процесу нейтралізації продуктів сульфатування у виробництві ПАР 3

Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Остапенко І. А., Гапонова О.О.
Periклазошпінельні вогнетриви модифіковані TiO_2 9

Даценко В. В. , Шуліченко О. М., Хоботова Е. Б.
Експериментальні методи дослідження ресурсної цінності відвальних доменних шлаків 15

Кольцова Я.І.
Отримання пористих склокристалічних матеріалів з використанням бою скла та конверторного шлаку 20

Пироженко Є. В., Себко В. В. , Бабенко В. М.
Індуктивний параметричний вихорострумовий перетворювач (ІПВП) для вимірювань електричних та температурних параметрів стічних вод пивоварного виробництва 26

Дрючко О.Г., Бунякіна Н.В., Коробко Б.О., Шефер О.В., Китайгора К.О., Іваницька І.О.
Пошук способів керованого модифікування характеристик функціональних вузлів адаптивних систем очищення повітря 34

Дігтяр С. В., Пасенко А. В., Новохатько О. В. , Мазницька О. В., Никифорова О. О.
Використання мультисубстратних сумішей для біосинтезу метану адаптованим комплексом мікроорганізмів з отриманням органічного добрива 52

Котух В. Г., Капцова Н. І., Донський Д. Ф., Палєєва К. М.
Оцінка впливу технологічної спадковості на показники надійності, довговічності та екологічної безпеки елементів газотранспортних систем 60

Сахненко М. Д., Желавська Ю. А., Зюбанова С. І., Проскуріна В. О.
Електрокаталітичні покриття кобальт-ванадій для реакції виділення водню 67

Лубков М.В., Захарчук О.О., Дмитренко В.І., Петраш О.В.
Моделювання продуктивного тиску в неоднорідному нафтоносному пласті 72

Саввова О. В., Фесенко О. І., Воронов Г. К., Е. Байрамов С. О.
Сучасні технології склокерамічних стоматологічних протезів 80

Булавін В.І. , В'юник І.М., Крамаренко А.В., Русинов О.І.
Закономірності впливу однозарядних іонів на поступальну рухомість молекул в гранично розбавлених амідних розчинах 86

Щукіна Л. П., Гамова О. О., Герасьов М. Ю.
Розробка ресурсозберігаючої технології пористо-пустотілих керамічних каменів 94

Федоренко О.Ю., Ященко Л.О., Федоренко Д.О., Федорович В.О., Конєв О.М.
Розробка легкоплавких склокерамічних зв'язок для високоресурсного алмазно-абразивного інструменту 103

СОДЕРЖАНИЕ

Дзевочко А.М., Подустов М.А., Лысаченко И.Г. , Дзевочко А.И. , Ворожбиян Р.М.
Исследование процесса нейтрализации продуктов сульфатирования в производстве ПАВ 3

Борисенко О. Н., Логвинков С. М., Шабанова Г. Н., Остапенко И. А., Гапонова Е.А.
Периклазошпинельные огнеупоры модифицированные TiO_2 9

Даценко В. В., Шуличенко Е. Н., Хоботова Э. Б.
Экспериментальные методы исследования ресурсной ценности отвальных доменных шлаков 15

Кольцова Я.И.
Получение пористых стеклокристалличных материалов с использованием боя стекла и конверторного шлака 20

Пироженко Е. В. , Себко В. В., Бабенко В. М.
Индуктивный параметрический вихретоковый преобразователь (ИПВП) для измерений электрических и температурных параметров сточных вод пивоваренного производства 26

Дрючко А.Г., Бунякина Н.В., Коробко Б.О., Шефер А.В., Китайгора К.О., Иваницкая И.А.
Поиск способов управляемого модифицирования характеристик функциональных узлов адаптивных систем очищения воздуха 34

Дегтярь С. В., Пасенко А. В., Новохатько О. В., Мазницкая О. В., Никифорова Е. А.
Использование мультисубстратных смесей для биосинтеза метана адаптированным комплексом микроорганизмов с получением органического удобрения 52

Котух В. Г., Капцова Н. И., Донской Д. Ф., Палеева Е. Н.
Оценка влияния технологической наследственности на показатели надежности, долговечности и экологической безопасности элементов газотранспортных систем 60

Сахненко Н. Д., Желавская Ю .А., Зюбанова С. И., Проскурина В. О.,
Электрокаталитические покрытия кобальт-ванадий для реакции выделения водорода 67

Лубков М.В. , Захарчук О.О. , Дмитренко В.И. , Петраш А.В.
Моделирование продуктивного давления в неоднородном нефтеносном пласте 72

Саввова О. В., Фесенко А. И., Воронов Г. К., О. Байрамов Э. С.
Современные технологии стеклокерамических стоматологических протезов 81

Булавин В.И., Вьюнник И.Н., Крамаренко А.В. , Русинов А.И.
Закономерности влияния однозарядных ионов на поступательное движение молекул в предельно разбавленных амидных растворах 86

Щукина Л. П., Гамова О. А., Герасев М. Ю.
Разработка ресурсосберегающей технологии пористо-пустотелых керамических камней 94

Федоренко Е.Ю., Ященко Л.А., Федоренко Д.О., Федорович В.А., Конев А.Н.
Разработка легкоплавких стеклокерамических связок для высокоресурсного алмазно-абразивного инструмента 103

ABSTRACT

Dzevochko O.M., Podustov M.O., Lysachenko I. H., Dzevochko A. I., Vorozhbiian R.
Investigation of the neutralization process of sulfation products in the surfactants production 3

Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Ostapenko I., Gaponova O.
Periclase-spinel refractory modified TiO_2 9

Datsenko V. V., Shulichenko O. M., Khobotova E. B.
Experimental methods for studying the resource value of dump blast furnace slags 15

Koltsova Ya. I.
Production of porous glass-crystalline materials based on glass cullet and converter slag 20

Pirozhenko E. V., Sebko V. V., Babenko V. M.
Inductive parametric eddy-current transducer (ipep) for measuring electrical and temperature parameters of wastewater from brewing production 26

Dryuchko O.G., Bunyakina N.V., Korobko B.O., Schefer O.V., Kytaihora K.O., Ivanytska I.O.
Search for ways of controlled modification of characteristics of functional units of adaptive air purification systems 35

Digtiar S., Pasenko A., Novokhatko O., Maznytska O., Nykyforova O.
The use of multisubstrate mixtures for methane biosynthesis by an adapted complex of microorganisms for obtaining organic fertilizer 53

Kotukh V., Kaptsova N., Donskoy D., Paleyeva K.
Assessment of the impact of technological heredity on indicators of reliability, durability and environmental safety of elements of gas transmission systems 61

Sakhnenko M. D., Zhelavska Yu .A., Zyubanova S. I., Proscurina V. O.
Electrocatalytic cobalt-vanadium coatings for the hydrogen evolution reaction 67

Lubkov M.V., Zakharcuk O.O., Dmytrenko V.I., Petrash O.V.
Modeling of producing pressure in heterogeneous oil-bearing reservoirs 73

Savvova O. V. , Fesenko O. I. , Voronov H. K. , Bairamov E. S. O.
Modern technologies for the manufacture of glass-ceramic dental prostheses 80

Bulavin V.I., Vyunnik I.N., Kramarenko A.V., Rusinov A.I.
The influence of singly charged ions on the translational motion of molecules in extremely dilute amide solutions 86

Shchukina L. P., Hamova O. O., Herasov M. Yu.
Development of resource-saving technology of porous-hollow ceramic stones 94

Fedorenko O.Yu, Yashchenko L. O., Fedorenko D.O., Fedorovych V.O., Koniev O.M.
Development of low-melting glassceramic bonds for high resource diamond-abrasive tools 104

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО ПОЛІТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ «ХПІ»

СЕРІЯ: ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

Збірник наукових праць

№ 2 (6) 2021

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

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

Технічний редактор: О. Є. Дєлова

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

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

Підп. до друку 25.10.2021. Формат 60×80 1/8. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Times. Умов. друк. арк. 8,55.
Тираж 100 прим. Зам. № __. Ціна договірна.

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

Edited with the demo version of
Infix Pro PDF Editor
To remove this notice, visit:
www.iceni.com/unlock.htm