

Список літератури: 1. Пивняк Г.Г. Измельчение. Энергетика и технология: [учебное пособие для вузов] / [Г.Г. Пивняк, Л.А. Вайсберг, В.И. Кириченко и др.]. – М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2007. – 296 с. 2. Карчевська М.О. Дослідження руйнування твердого в кульових млинах з метою ідентифікації завантаження / М.О. Карчевська // Вісник НТУ«ХП». – 2010. – № 65. – С. 33 – 38. 3. Пат. № 52858 Україна, МПК В02С 25/00. Спосіб ідентифікації завантаження кульового млина рудою в умовах трифазового руху молоткових тіл / Кондратець В.О., Карчевська М.О.; заявник і патентовласник Кіровоград. нац. техн. ун-т. – № у 2010003611; заявл. 29.03.10; опубл. 10.09.10, Бюл. № 17.

Надійшла до редколегії 21.06.11

УДК 546.650 : 544.142.3 : 546.175

Д.О. СТОРОЖЕНКО, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, Полтава,
О.Г. ДРЮЧКО, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, Полтава,
І.О. ІВАНИЦЬКА, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, Полтава,
Н.В. БУНЯКІНА, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, Полтава

ДЕЯКІ ТЕНДЕНЦІЇ СТВОРЕННЯ ОКСИДНИХ РЗЕ-ВМІСНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ НІТРАТНИХ СИСТЕМ

Із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів авторами вивчено природу й закономірності хімічної взаємодії, теплових перетворень (25 – 1000 °С) структурних компонентів у системах нітратів рідкісноземельних елементів і елементів ІА, ІІА груп періодичної системи, амонію. Виявлена низка особливостей і закономірностей у їх сукупній поведінці.

С применением комплекса физико-химических методов авторами изучена природа и закономерности химического взаимодействия, тепловых превращений (25 – 1000 °С) структурных компонентов, в системах нитратов редкоземельных элементов и элементов ІА, ІІА групп периодической системы, аммония. Обнаруженный ряд особенностей и закономерностей в их совокупном поведении.

By complex of physical-chemical methods the nature and regularity of chemical interaction and temperature changes (25 – 1000 °С) of structural components in systems nitrate of rare earth elements (REE) and elements of ІА, ІІА group in periodic system and of ammonia were investigated. A number of peculiarities in their mutual behaviour was found.

Нині продовжується пошук нових методів і комплексних технологій для синтезу спеціальних, функціональних оксидних РЗЕ-вмісних матеріалів із

використанням рідких багатокомпонентних нітратних систем [1 – 15]. Такі технологічні схеми базуються на одержанні дрібнодисперсних порошкових матеріалів хімічною гомогенізацією вихідних компонентів при спільному виділенні продуктів із рідкої фази послідовним чи сумісним осадженням з наступною термообробкою у вигляді їхніх гідроксидів чи інших нерозчинних сполук; використанні іонних і молекулярних координаційних прекурсорів; заміні розчинника; сушінні розпиленням; кріохімічній кристалізації, золь-гель процесах та ін. Синтез нанокристалічних таких матеріалів є складною науково-технологічною проблемою.

Дані дослідження нині направлені на покращення комплексу структурно-чутливих характеристик цільового продукту шляхом оптимізації умов синтезу; вивчення особливостей фрактальної структури, що утворюють наночастинки при виділенні із розчинів, процесів, протікаючих на границях зерен у полікристалічних системах, що визначаються особливостями хімічної взаємодії компонентів системи, нерівноважністю їх протікання; застосування методу «структурного дизайну» для керування електрофізичними властивостями; дослідження наноупорядкування у кристалічних системах; на розробку нових видів матеріалів, (таких як мультифероїків, метаматеріалів та ін.).

Найновітніші дані про результати подібних досліджень далеко нерівноцінні, у ряді випадків вони зумовлені великими експериментальними складнощами, часом носять суперечливий характер і не дають повного уявлення про комплексоутворюючу здатність рідкісноземельних елементів у подібних об'єктах. І системне дослідження хімічної взаємодії, фазових рівноваг у водно-сольових системах, розплавах нітратів рідкісноземельних елементів та елементів ІА, ІІА груп періодичної системи, амонію у повних концентраційних межах і широкому температурному інтервалі, атомно-кристалічної будови та властивостей сполук, що в них утворюються, становлять інтерес при:

- з'ясуванні впливу типу самоупорядкування на властивості як наночастинок, так і полікристалічних матеріалів на їх основі (формування поверхневих фракталів призводить до значної кількості контактів між частинками, низької швидкості фільтрації і відмивання осадів, а при термообробленні вони утворюють «жорсткі» агрегати, що потребують значних механічних зусиль при розмолі; утворення масових фракталів – навпаки, формуванню «м'яких» осадів) [1];

- виявленні у наночастинок незвичайних фізичних і хімічних властиво-

стей, зумовлених проявом так званих «квантоворозмірних ефектів» (коли розміри досліджуваних систем близькі до значення дебройлівських хвиль електронів, фононів чи екситонів). При цьому особливий інтерес мають провідні (електрон, іон), п'єзоелектричні, магнітні матеріали, у яких у найбільшій мірі проявляються відмінності між об'ємними і нанорозмірними об'єктами [2 – 8]. Використання ж наночастинок для синтезу об'ємних зразків нерідко не приводить до бажаного результату. В об'ємній кераміці значний вклад у властивості матеріалів можуть вносити границі зерен, пов'язані з ними бар'єрні ефекти, негативний вплив присутніх проміжних фаз, тощо [4 – 7];

- встановленні чинників, впливаючих на форму частинок, їхню анізотропію (особливо одержанні феромагнітних частинок) [6, 7];

- одержанні й встановленні кристалохімічних закономірностей складних РЗЕ-вмісних систем зі структурою граната, перовскіта; практичній реалізації їх синтезу методом «структурного дизайну» [1, 9] (У кристалічній структурі вказаних систем можна виділити фрагменти з різною будовою, які мають певний порядок уздовж осі третього чи четвертого порядку їхніх субкомірок. При виконанні певних вимог структурної і хімічної сумісності можна вибудувати таку послідовність указаних фрагментів, що в результаті дозволить одержати різні структури і властивості. Це дозволяє також в межах однієї структури (наприклад, дефектного перовскіта) і близьких хімічних складів цілеспрямовано змінювати властивості матеріалів від іонних провідників до надвисокочастотних (НВЧ) діелектриків і сегнетоелектриків-напівпровідників [12]. Нині такі системи активно вивчаються з метою створення на їх основі високодобротних термостабільних діелектриків для сантиметрового і міліметрового діапазонів хвиль);

- у поглибленні розуміння природи явищ утворення структурних нанодоменів у багатокомпонентних РЗЕ-вмісних ніобатах і нановпорядкування у полікристалічних системах $\text{Nd}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$ у вигляді шахматної структури та з'ясуванню можливості керування властивостями матеріалів, впливаючи на упорядкування на нанорівні [12];

- дослідженнях по створенню текстурованої кераміки та ін.

Комплексом фізико-хімічних методів авторами вивчені природа й закономірності хімічної взаємодії, теплових перетворень (25 – 1000 °С) структурних компонентів у модельних системах нітратів рідкісноземельних елементів і елементів ІА, ІІА груп періодичної системи, амонію, компоненти

яких задають технічні характеристики продукту синтезу або використовуються як добавки мінералізаторів чи модифікуючих фізичні властивості.

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз, „залишків” проводили на вміст іонів Ln^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} – Ba^{2+} , азоту. Вміст Ln^{3+} визначали трилонометрично; Mg^{2+} – об’ємним методом; Ca^{2+} – Ba^{2+} – комплексонометричним титруванням замісника у фільтраті, звільненого від Ln^{3+} аміачним буфером; азоту-методом відгонки; іону Me^+ , NH_4^+ – розрахунком по різниці, виходячи із загального вмісту нітратів і частково за сухим залишком.

У гетерогенних водно-сольових системах із збільшенням енергії активації нагріванням посилюється комплексоутворююча здатність Ln. Конкуруючі процеси заміщення молекул H_2O на NO_3^- -групи в оточенні Ln^{3+} створюють умови до утворення відповідних високосиметричних комплексів. Різні способи їх просторового упакування з іншими структурними елементами у процесі кристалізації призводять до виділення із рідкої фази аніонних координаційних сполук певного складу й структури.

Авторами встановлені кількість, склад, температурні і концентраційні межі кристалізації фаз, що утворюються, характер їх розчинності, побудовані фазові діаграми розчинності систем. Концентраційним межим насичених розчинів, із яких виділяються комплексні нітрати, відповідають склади нон-варіантних точок відповідних ізотерм розчинності. У системах простежуються відмінності у комплексоутворюючій здатності елементів церієвої та ітрієвої підгруп, а також серед „легких” лантанодів. Протікаючі конкуруючі реакції є сильнодіючим технологічним чинником, суттєво впливаючим на зміну активності структурних форм Ln^{3+} .

Складність перетворень ілюструє горизонтальна проекція ізотерми розчинності системи KNO_3 – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ – H_2O при 50 °C (рисунок).

Усі можливі види сполук синтезовані у монокристалічному вигляді.

Проведено системне вивчення їх будови, форми поліедрів, типів координації ліганд, можливі способи просторового упакування, низки їх властивостей. Визначені межі їх ізостехіометричності та ізоструктурності за рядами $\text{Ln} - \text{Y}^{3+}$, $\text{La}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$; $\text{Me} - \text{Li}^+ - \text{Cs}^+$, NH_4^+ ; $\text{Mg}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$. Виявлено, що координаційні нітрати рідкісноземельних і лужних елементів, що кристалізуються із водних розчинів, розплавів, налічують понад 60 представників і утворюють, як доказано рентгеноструктурним аналізом, 13 груп ізотипних за будовою сполук.

За допомогою дериватографу і розробленого пристрою для ДТА із за-

стосуванням РФА й елементного аналізу до 1000 °С простежені теплові перетворення кожного з них.

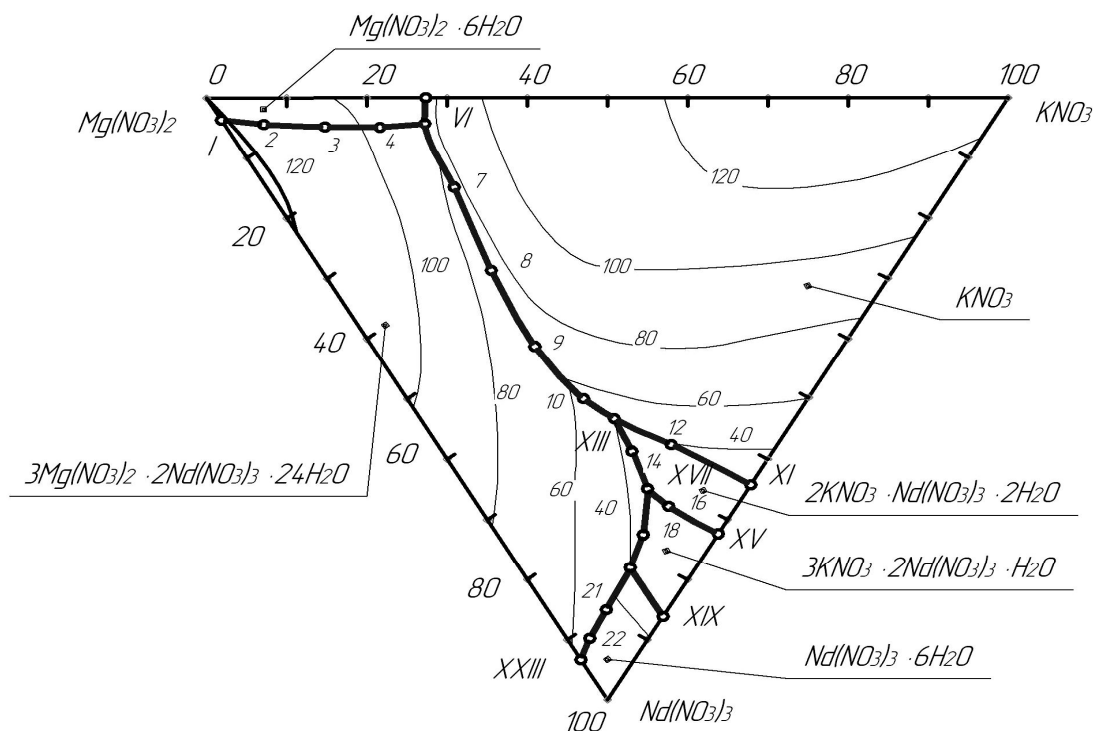


Рис. – Горизонтальна проекція просторової діаграми розчинності системи $KNO_3 - Mg(NO_3)_2 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$ при 50 °С

Значення температур виявлених ефектів, їх характер, природа систематизовані. Одержані дані дозволяють проводити ідентифікацію фаз. Встановлена низка особливостей та закономірностей. Робиться їх обґрунтування з позицій конкуруючих процесів. Виходячи із особливостей технологічних схем одержання оксидних матеріалів, для авторів становлять інтерес області концентраційних співвідношень компонентів, яким відповідають на фазових діаграмах поля кристалізації вихідних нітратів РЗЕ, координаційних сполук, їх сумішей.

Позитивною особливістю використання вказаних РЗЕ-вмісних нітратних систем порівняно з іншими легкорозчинними системами хлоридів, оксалатів є те, що конкуруючі іоннообмінні взаємодії приводять до легкого утворення цілого класу аніонних координаційних сполук Ln^{3+} з атомами оксигену (донорами електронів) NO_3^- -груп (лігандів) усього природного ряду рідкісноземельних елементів з усіма катіонами лужних металів, а ще до того ж стійких, як у розчинах, так і у розплавах. Це дозволяє здійснювати технологічні перетворення з низькими енергетичними затратами (внаслідок

малого значення енергії активації процесів комплексоутворення Ln^{3+} з планарними малими за розміром NO_3^- -групами). Комплексні сполуки легкоплавкі, малоагресивні, елементів церієвої підгрупи – нелеткі. Це дозволяє працювати при більш низьких температурах, розширюється температурна область існування стійких комплексних частинок.

Результати дослідження свідчать, що процеси одержання оксидних РЗЕ-вмісних конструкційних і функціональних матеріалів з використанням нітратів елементів різної електронної структури хімічним змішуванням вихідних компонентів при спільному виділенні продуктів із рідкої фази послідовним чи сумісним осадженням з наступною термообробкою відбуваються через утворення низки проміжних фаз. Їх вміст і поведінка у кожному конкретному випадку потребують попередніх системних емпіричних знань про їх сумісну поведінку у повних концентраційних співвідношеннях при заданому температурному інтервалі. Одержані нові знання виступають фундаментом для пошуку способів збільшення активності Ln-форм, з'ясування природи послідовних температурних перетворень у нітратних РЗЕ-вмісних багатокомпонентних системах різних агрегатних станів у ході їх термооброблення, при створенні сучасних досконалих низько затратних технологій синтезу функціональних матеріалів різного призначення із відтворювальними властивостями.

Список літератури: 1. *Тітов Ю.О.* Особливості механізмів утворення шаруватих скандалів $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ із систем сумісно закристалізованих нітратів / [Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська та ін.] // Укр. хім. журн. – 2010. – Т. 76, № 5. – С 11 – 16. 2. *Кобилянська С.Д.* Синтез нанорозмірних систем $(\text{Li}, \text{La})\{\text{Ti}, \text{Nb}\}\text{O}_3$ методом золь-гель / С.Д. Кобилянська, О.М. Гавриленко, Ю.П. Гомза // Укр. хім. журн. – 2010. – Т. 76, № 4. – С 84 – 88. 3. *Солопан С.О.* Золь-гель синтез плівок системи $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$ та їх властивості / С.О. Солопан, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус // Укр. хім. журн. – 2010. – Т. 76, № 5. – С 17 – 20. 4. *Гавриленко О.М.* Кристалохімічні особливості та властивості $\text{Li}^+, \{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -заміснених ніобатів лантану і структурою дефектного перовскіту / О.М. Гавриленко, О.В. Пашкова, А.Г. Білоус // Укр. хім. журн. – 2005. – Т. 71, № 8. – С 73 – 77. 5. *Гавриленко О.М.* Літій провідні матеріали на основі ніобатів і танталатів лантану: синтез, структура, властивості / О.М. Гавриленко // Укр. хім. журн. – 2004. – Т. 70, № 9. – С 31 – 34. 6. *Дурилин Д.А.* Синтез, структура і свойства системы твердых растворов $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ / [Д.А. Дурилин, О.З. Янчевский, А.И. Товстолыткин и др.] // Укр. хім. журн. – 2004. – Т. 70, № 9. – С 34 – 37. 7. *Белоус А.Г.* Влияние способа получения на фазовые превращения, структуру и магниторезистивные свойства манганитов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ / [А.Г. Белоус, Е.В. Пашкова, О.И. В'юнов и др.] // Укр. хім. журн. – 2005. – Т. 71, № 5. – С. 17 – 23. 8. *Солопан С.О.* Синтез і властивості композиційних структур на основі сегнетоелектричних та магнітних фаз / [С.О. Солопан, О.І. В'юнов, Л.Л. Коваленко та ін.] // Укр. хім. журн. – 2006. – Т. 72, № 1. – С. 28 – 31. 9. *Тітов Ю.О.* Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій структурі $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // Укр. хім. журн. – 2006. – Т. 72, № 7. – С 3 – 6. 10. *T. Yanagida,*

T. Roh et al. // Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. – 2007. – Vol. A 579. – P. 23 – 26. **11.** *Пашин С.Ф.* Влияние катионного замещения в твердых растворах $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ на температуру сверхпроводимости / *С.Ф. Пашин, Е.В. Антипов, Л.М. Ковба* // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1990. – Т. 3, № 10. – С. 2386 – 2389. **12.** *Белоус А.Г.* Сложные оксиды металлов для сверхвысокочастотных и высокопроницаемых диэлектриков / *А.Г. Белоус* // Теорет. и эксперим. химия. – 1998. – Т. 34, № 6. – С. 3 – 21. **13.** *Миттра Р.* Критический взгляд на метаматериалы / *Р. Миттра* // Радиотехника и электроника. – 2007. – Т. 52, № 9. – С. 1051 – 1058. **14.** *Стороженко Д.О.* Особливості хімічного змішування компонентів на підготовчих стадіях при синтезі оксидних РЗЕ-вмісних матеріалів / [*Д.О. Стороженко, О.Г. Дрючко, І.О. Іваницька та ін.*] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2010. – № 65. – С. 94 – 100. **15.** *Дрючко О.Г.* Фізико-хімічні аспекти використання РЗЕ-вмісних нітратних систем при синтезі конструкційної і функціональної кераміки / [*О.Г. Дрючко, Д.О. Стороженко, Н.В. Бунякіна та ін.*] // Зб. наукових праць ВАТ «УкрНДІВ ім. А.С. Бережного». – Х.: Каравела, 2010. – № 110. – С. 58 – 63.

Надійшла до редколегії 09.06.11

УДК 541.183:622.33 + 622.693

С.Д. БОРУК, канд. хим. наук, доц. ЧНУ, Черновцы,
А.И. ЕГУРНОВ, канд. техн. наук, президент, ООО «АНА-ТЕМС»,
Днепропетровск

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИОННОГО УГОЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Установлено, що введення до нафтових відходів рідких продуктів піролізу гуми дозволяє зменшити їх в'язкість і зменшити температуру спалаху, що дає можливість застосовувати такі суміші, як паливо або дисперсійне середовище для отримання суспензійного вугільного палива. Показано, що для отримання вугільних суспензій можна використовувати низькокалорійні енергоносії (відходи вуглезабагачення, буре вугілля).

Показано, что введение в нефтешламы жидких продуктов пиролиза резины позволяет уменьшить их вязкость и снизить температуры вспышки, что дает возможность их использования как топлива или дисперсионной среды для получения суспензионного угольного топлива. Установлено, что при получении угольных суспензий можно использовать низкокалорийные энергоносители (отходы углеобогащения, бурый уголь).

The introduction to the petroleum liquid products of pyrolysis of waste rubber to reduce its viscosity and increase the temperature flash that allows to use such as fuel mixture or dispersion medium for suspension of coal fuel. Shown that for a coal slurry can use low-calorie energy.