

Исследование цемента из доломитового отсева / А.Н. РЯЗАНОВ, В.И. ВИННИЧЕНКО, С.В. ЩЕБЛЫКИН, Н.Н. ТЕЛЯТНИКОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 19 – 29. – Бібліогр. 7 назв.

Здійснений випал доломітового щебеню і відсівання доломіту в муфельній і обертовій печі. Встановлено, що відсівання доломіту придатне для одержання доломітового клінкеру. Досліджені якісні характеристики цементів, що затворювались бішофітом та хлористим магнієм шестиводним. Показано, що при використанні в якості затворювача бішофита, якість доломітового цементу підвищується.

Ключові слова: доломіт, клінкер, цемент, випал, піч, що обертається, хімічний склад, фізико-механічні випробування, міцність на стиск.

Done roasting dolomite crushed rock aggregate and dolomite in a muffle kiln. Found that screening for suitable dolomite clinker. The qualitative characteristics of cement in for the creation of bishofit and magnesium chloride hexahydrate. It is shown that, when used as a mixing bishofit quality dolomite cement increases.

Keywords: dolomite, clinker, cement, fired, rotary kiln, chemical composition, physical and mechanical testing of compressive strength.

А.В. ДЕМЕНТИЙ, мл. науч. сотр., НТУ «ХПИ»,
А.Н. БУТЕНКО, д-р техн. наук., проф., НТУ «ХПИ»,
А.Я. ЛОБОЙКО, д-р техн. наук., проф., НТУ «ХПИ»

ЗАВИСИМОСТЬ ТОЛЩИНЫ И ПОРИСТОСТИ СЛОЯ ТИТАНА (IV) ОКСИДА, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ ТОЛСТОСЛОЙНОГО АНОДИРОВАНИЯ, ОТ СОСТАВА АКТИВАТОРА

В статье рассмотрен процесс толстослойного анодирования титана при использовании в качестве активатора лития хлорида, натрия хлорида, калия хлорида, рубидия хлорида, цезия хлорида. Изучено влияние ионного радиуса элемента, входящего в состав активатора, на толщину и пористость оксидного слоя при толстослойном анодировании титана.

Ключевые слова: анодирование титана, активатор, ионный радиус, толщина слоя титана (IV) оксида, пористость слоя титана (IV) оксида.

Введение. В последние годы появляется все более возрастающий интерес к катализаторам на металлических носителях [1, 2], которые получают путем нанесения на поверхность первичного носителя катализатора функционального покрытия.

© А.В. Дементий, А.Н. Бутенко, А.Я. Лобойко, 2013

Вторичный носитель позволяет существенно снизить удельное содержание активных компонентов в катализаторе, а также исключить взаимодействие каталитически активного вещества с металлом носителя, что может отрицательно сказаться на активности катализатора.

Для создания пористого слоя на поверхность первичного металлического носителя можно нанести еще слой (например, титан (IV) оксид на поверхность титановой пластины) с высокоразвитой поверхностью и большой адсорбционной способностью, на который затем наносят каталитически активное вещество.

Наилучшим вариантом, в случае металлических носителей, является окисление поверхности металла, в результате которого оксид становится неотъемлемой частью поверхности металла и прочно с ней связан [1].

Эффективным способом получения указанного покрытия является электрохимический метод, который позволяет получить пленку оксида, обладающую хорошей адгезией, достаточной пористостью и большой удельной поверхностью.

Известно, что пленки анодного титана (IV) оксида, благодаря уникальной микроструктуре, обладают высокой адсорбционной способностью и могут использоваться в качестве вторичного носителя для катализатора.

В связи с этим представляло интерес установить оптимальные параметры процесса для создания покрытия с заданными значениями толщины и пористости.

Методика эксперимента. Перед оксидированием титановую пластину обезжиривали, промывали и подвергали специальному химическому активированию в растворах кислот. В качестве носителя использовали пластины, изготовленные из титана марки ОТ-1, размером $100 \times 20 \times 1$ мм.

В работах [3, 4] приведен состав электролита и режимы для толсто-слоистого анодирования титана: сульфатная кислота концентрацией $280 - 560 \text{ г / м}^3$, натрия хлорид концентрацией $60 - 190 \text{ г / дм}^3$ (активатор процесса). Режим анодирования: температура $313 - 323 \text{ К}$, плотность тока $2 - 4 \text{ А / дм}^2$, напряжение $40 - 50 \text{ В}$. Плотность тока ступенчато повышали через каждые $2 - 3$ мин на $0,5 \text{ А / дм}^2$ до напряжения пробоя, после которого устанавливается указанная анодная плотность тока, при которой продолжали электролиз до получения пленки заданной толщины. Применение указанного электролита позволяет получить на поверхности первичного носителя слой титана (IV) оксида толщиной до 100 мкм .

Ранее нами было установлено, что оптимальная толщина оксидной пленки, позволяющая получить носитель с приемлемыми значениями прочности и термостабильности, находится в пределах 15 – 20 мкм. При этом имеется возможность нанести на поверхность полученного носителя необходимое количество каталитически активного вещества.

Следует отметить, что по литературным данным [5] электропроводности растворов натрия хлорида и калия хлорида составляют при 298 К и молярной концентрации соли 0,7 моль / дм³ соответственно $\chi_{\text{NaCl}} = 6,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ и $\chi_{\text{KCl}} = 7,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Поэтому можно предположить, что электролит состава сульфатная кислота / калия хлорид также может быть перспективным для осуществления процесса толстослойного анодирования титана.

Нами проведены эксперименты по толстослойному анодированию титана в двух различных электролитах: сульфатная кислота / натрия хлорид, сульфатная кислота / калия хлорид (табл. 1).

Таблица 1 – Режимы анодирования и параметры полученных оксидных покрытий

№ п/п	Состав электролита	Концентрация активатора, моль / дм ³	Плотность тока, А/дм ²	Время оксидирования, мин	Толщина оксидного слоя, мкм	Пористость оксидного слоя, %
1	Сульфатная кислота / натрия хлорид	1,8	2,0	60	21,0	55,5
2	Сульфатная кислота / калия хлорид	1,8	2,0	50	19,7	56,3

Анализ приведенных данных (табл. 1) позволяет утверждать, что оксидная пленка оптимальной толщины около 20,0 мкм, не зависимо от состава активатора, имеет объемную долю пористости в пределах 55 – 57 %.

В случае использования электролита сульфатная кислота / калия хлорид оксидный слой необходимой толщины и пористости образуется за 50 минут, а для электролита сульфатная кислота / натрия хлорид это время составляет 60 минут.

В связи с этим представляло интерес изучить влияние на толщину вторичного носителя и его пористость таких систем, как сульфатная кислота / литий хлорид, сульфатная кислота / рубидий хлорид и сульфатная кислота /

цезий хлорид. Ниже в представлены сравнительные данные о радиусах ионов S^1 -элементов по Белову и Бокию [6] (табл. 2) и об электропроводности растворов активатора [5] (табл. 3).

Таблица 2 – Радиусы ионов S^1 -элементов

Ион	Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+
Радиус иона, нм	0,68	0,98	1,33	1,49	1,65

Таблица 3 – Электропроводность растворов активатора при 298 К

Состав активатора	Молярная концентрация активатора в растворе, моль / $дм^3$	Удельная электропроводность раствора, $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$
LiCl	0,7	5,7
NaCl	0,7	6,7
KCl	0,7	7,9
RbCl	0,7	8,2
CsCl	0,7	8,3

В табл. 4 представлены данные о влиянии состава активатора на свойства полученного оксидного покрытия

Таблица 4 – Влияние состава активатора на свойства оксидного покрытия

Состав электролита	Толщина оксидного слоя, мкм	Пористость оксидной пленки, %	Время анодирования, мин
$H_2SO_4 / LiCl$	20,0	55,2	66
$H_2SO_4 / NaCl$	21,0	55,5	60
H_2SO_4 / KCl	19,7	56,3	53
$H_2SO_4 / RbCl$	20,4	56,7	50
$H_2SO_4 / CsCl$	19,6	55,9	47

В табл. 5 представлена зависимость оптимального времени анодирования титана от радиуса ионов S^1 -элементов, входящих в состав активатора.

Таблица 5 – Зависимость оптимального времени анодирования титана от радиуса ионов S^1 -элемента, входящего в состав активатора

Состав электролита	Ион	Радиус иона, нм	Время анодирования, мин
$H_2SO_4 / LiCl$	Li^+	0,68	66
$H_2SO_4 / NaCl$	Na^+	0,98	60
H_2SO_4 / KCl	K^+	1,33	53
$H_2SO_4 / RbCl$	Rb^+	1,49	50
$H_2SO_4 / CsCl$	Cs^+	1,65	47

Выводы. На основании проведенных экспериментов можно прийти к выводу, что с увеличением радиуса иона S^1 -элемента, входящего в состав активатора, уменьшается время получения оксидного слоя оптимальной толщины и пористости. Причем эта зависимость при одинаковых молярных концентрациях активаторов различного состава носит линейный характер и ее можно выразить в виде следующего эмпирического уравнения: $Y = 79,26 - 19,78 X$, где Y – оптимальное время анодирования титана, мин; X – радиус иона S^1 -элемента, входящего в состав активатора, нм.

Список литературы: 1. *Стайлз Э.Б.* Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / Э.Б. Стайлз; [пер. с англ. Л.А. Абрамовой]. – М.: Химия, 1991. – 240 с. 2. *Мухленов И.П.* Технология катализаторов / [И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина, В.Е. Сороко]; под ред. И.П. Мухленова. – Л.: Химия, 1979. – 328 с. 3. *Беленький М.А.* Электроосаждение металлических покрытий / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов. – М.: Металлургия, 1985. – 288 с. 4. *Аверьянов Е.Е.* Справочник по анодированию / Аверьянов Е.Е. – М.: Металлургия, 1985. – 224 с. 5. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с. 6. Справочник химика: в 6 т. / под ред. Б.П. Никольского. – М. – Л.: Химия, 1968. – Т. 1. – 1966. – 1072 с.

Поступила в редколлегию 08.10.13

УДК 621.35

Зависимость толщины и пористости слоя титана (IV) оксида, получаемого методом толстослойного анодирования, от состава активатора / А.В. ДЕМЕНТИЙ, А.Н. БУТЕНКО, А.Я. ЛОБОЙКО // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 29 – 33. – Бібліогр.: 5 назв.

У статті розглянуто процес товстошарового анодування титану з використанням в якості активатора літію хлориду, натрію хлориду, калію хлориду, рубідію хлориду, цезію хлориду. Вивчено вплив іонного радіусу елементу, що входить до складу активатора, на товщину та пористість оксидного шару при товстошаровому анодуванні титану.

Ключові слова: анодування титану, активатор, іонний радіус, товщина шару титану (IV) оксиду, пористість шару титану (IV) оксиду.

This article describes how thick-anodizing using titanium as an activator of lithium chloride, sodium chloride, potassium chloride, rubidium chloride, cesium chloride. The influence of the ionic radius of the element, which is part of the activator, the thickness and porosity of the oxide layer with a thick-layer anodized titanium.

Keywords: anodizing titanium, activator, ion radius, the thickness of the layer of titanium (IV) oxide, the porosity of the layer of titanium (IV) oxide.