

емісії і значення сум амплітуд сигналів акустичної емісії, які вдалось отримати лише шляхом застосування методу акустичної емісії на поверхні ПВХ-О труб.

2. Аналіз параметрів акустичної емісії, а саме значення сум рахунків сигналів акустичної емісії і значення сум амплітуд сигналів акустичної емісії дозволив виявити оптимальну ступінь витяжки труб з ПВХ-О, а саме: для отримання труби ПВХ-О з труби НПВХ 90\*3,5 мм, оптимальним варіантом є труба з ступенем витяжки 1,4, а саме 125\*2,5, оскільки вона дозволяє одночасно зменшити товщину стінки на 40 % і мати більший ресурс часу експлуатації до руйнування на 77 %, порівняно з типорозмірними трубами 110\*2,9 і 140\*2,0, з яких одна має грубішу стінку, що здорожує трубу, а інша має менший ресурс часу експлуатації до руйнування.

#### Література

1. ДСТУ Б.В.2.7-147:2007. Труби з непластифікованого полівинілхлориду та фасонні вироби до них для холодного водопостачання. Технічні умови [Текст]. — К.: Міністерство регіонального розвитку та будівництва, 2007. — 88 с.
2. BS EN ISO 9969:1995. Thermoplastics pipes. Determination of ring stiffness [Electronic resource]. — Available at: \www/URL: <http://dx.doi.org/10.3403/00487717>
3. BS EN 744:1996. Plastics piping and ducting systems. Thermoplastics pipes. Test method for resistance to external blows by the round-the-clock method [Electronic resource]. — Available at: \www/URL: <http://dx.doi.org/10.3403/00650491>
4. BS EN 1452-1. Plastics piping systems for water supply. Unplasticized poly (vinyl chloride) (PVC-U). General [Electronic resource]. — Available at: \www/URL: <http://dx.doi.org/10.3403/02151876u>
5. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров [Текст] / И. И. Тугов, Г. И. Костыркина. — М.: Химия, 1989. — 432 с.
6. Гузев, В. В. Исследование и разработка композиционных материалов на основе поливинилхлорида [Текст]: дис. ... докт. техн. наук / В. В. Гузев. — Москва, 1979.
7. Минскер, К. С. Достижения и задачи исследований в области старения и стабилизации ПВХ [Текст] / К. С. Минскер, Г. Е. Заиков // Пластические массы. — 2001. — № 4. — С. 27–35.
8. Уилки, Ч. Поливинилхлорид [Текст] / под ред. Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс; пер. с англ. Г. Е. Заиков. — СПб.: Профессия, 2007. — 728 с.
9. Володин, В. П. Экструзия пластиковых труб и профилей [Текст] / В. П. Володин. — СПб.: Профессия, 2010. — 240 с.
10. Willoughby, D. A. Plastic Piping [Text] / D. A. Willoughby. — McGraw-Hill Professional, 2009. — 576 p.
11. Ferrante, M. Hydraulic Characterization of PVC-O Pipes by Means of Transient Tests [Text] / M. Ferrante, C. Capponi, V. Brunone, S. Meniconi // Procedia Engineering. — 2015. — Vol. 119. — P. 263–269. doi:10.1016/j.proeng.2015.08.884
12. Robeyns, J. Molecular-oriented PVC (MOPVC) and PVC-U pipes for pressure applications in the water industry [Text] / J. Robeyns, P. Vanspeybroeck // Plastics, Rubber and Composites. — 2005. — Vol. 34, № 7. — P. 318–323. doi:10.1179/174328905x59782

#### ИСПЫТАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ТРУБ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОРИЕНТАЦИИ НА ОПТИМАЛЬНУЮ СТЕПЕНЬ ВЫТЯЖКИ

Исследовано, каким образом распределяются сигналы акустической эмиссии при проведении гидроиспытания труб из непластифицированного поливинилхлорида и труб из непластифицированного поливинилхлорида, полученных методом ориентирования с разными толщинами и степенями вытяжки. Показана эффективность применения способа акустической эмиссии для определения оптимальной степени вытяжки труб из непластифицированного поливинилхлорида, полученных методом ориентирования.

**Ключевые слова:** труба, непластифицированный поливинилхлорид, метод ориентирования, акустическая эмиссия, степень вытяжки, температура.

*Найда Андрій Михайлович, здобувач, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Україна, e-mail: najda@polyplastic.ua.*

*Найда Андрей Михайлович, соискатель, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», Украина.*

*Najda Andrew, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: najda@polyplastic.ua*

УДК 666.768

DOI: 10.15587/2312-8372.2016.80422

Харыбина Ю. В.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$

Рассчитаны выходные термодинамические константы: энтальпия  $\Delta H_{298}^0$ , энтропия  $S_{298}$ , уравнение зависимости теплоемкости от температуры  $C_p = f(T)$  для некоторых соединений системы  $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$ , что необходимо для проведения термодинамического анализа фазовых равновесий в указанной системе. Установлена возможность протекания сопряженных реакций, что свидетельствует о перестройке коннод в исследуемой системе.

**Ключевые слова:** энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, сопряженные реакции, сосуществующие фазы.

### 1. Введение

Изучение термодинамических характеристик сложных кислородных соединений имеет первоочередное

значение при рассмотрении различных оксидных многокомпонентных систем, являющихся основой для создания огнеупорных материалов, обладающих рядом ценных эксплуатационных характеристик: повышенной проч-

ностью, огнеупорностью, устойчивостью к воздействию агрессивных факторов [1].

Для целенаправленного синтеза, прогнозирования свойств и процессов фазообразования фосфатсодержащих материалов на основе системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$  требуется выполнение термодинамического анализа протекающих процессов, что возможно только при наличии исходных данных для всех участвующих в реакциях соединений:  $\Delta H_{298}^\circ$  — изменение энтальпии образования соединений из элементов при 298 К;  $S_{298}^\circ$  — энтропия соединения при 298 К; уравнение зависимости теплоемкости в температурном интервале существования соединения  $C_p = f(T)$ .

К настоящему времени накоплен значительный объем данных по огнеупорным материалам на фосфатных связках, однако, не позволяющий считать возможности этих материалов исчерпанными. Есть еще много резервных возможностей, как и нерешенных проблем, по материалам в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ , которые требуют решения и научного обоснования.

## 2. Объект исследования и его технологический аудит

*Объект исследования* — сосуществующие фазы в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ .

Система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$  по своему строению относится к системам повышенной сложности, к тому же в подобном виде она еще не изучалась, несмотря на широкое применение некоторых соединений в технологии огнеупорных материалов. Присутствие фосфатных соединений различного строения, возможность их образования в процессе синтеза, а также большая химическая активность связей в фосфат-анионе позволяют прогнозировать широкий спектр важных технологических свойств в синтезируемых композициях и на их основе широкий ассортимент изделий, выпускаемых для огнеупорной промышленности.

Для выявления областей составов в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ , пригодных для технологии огнеупоров, необходимо проведение дальнейших исследований с привлечением термодинамического метода анализа для уточнения субсолидусного строения системы.

## 3. Цель и задачи исследования

*Цель исследования* — уточнение строения четырехкомпонентной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$  с привлечением термодинамического метода расчета.

Для достижения поставленной цели необходимо:

1. Произвести расчет стандартных теплот образования  $\Delta H_{298}^\circ$  соединений.
2. Произвести расчет стандартных значений энтропии  $S_{298}^\circ$  соединений.
3. Составить уравнения зависимости теплоемкости в температурном интервале существования соединений  $C_p = f(T)$  для недостающих соединений системы.

## 4. Анализ литературных данных

Исследование термодинамических свойств соединений данной системы представляет не только научно-теоретический, но и определенный практический интерес, поскольку наличие термодинамических данных

позволяет прогнозировать сосуществование фаз в многокомпонентной системе и, как следствие, — возможность создания на основе таких соединений высокопрочных, коррозионностойких огнеупорных материалов.

Исследованиями различных авторов выявлено, что в четырехкомпонентной системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$  (приняты условные обозначения:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — А,  $\text{SiO}_2$  — S,  $\text{CaO}$  — С,  $\text{P}_2\text{O}_5$  — Р) в сечении  $\text{C}_2\text{S--C}_3\text{P}$  установлена возможность образования твердых растворов  $\text{C}_5\text{SP}$  (нагельшмедтит), температура плавления соединения 2000 К, плавится конгруэнтно и  $\text{C}_7\text{S}_2\text{P}$  (силикокарнитит) — плавится конгруэнтно при 1950 К [1].

В сечении  $\text{CAS}_2\text{--C}_2\text{P}$  установлена возможность образования соединения  $\text{C}_3\text{APS}_2$  (трикальциевоалюмосиликофосфата), температура плавления составляет 1628 К, плавится инконгруэнтно [2]. В сечении  $\text{C}_2\text{P--CP}$  обнаружено соединение  $\text{C}_7\text{P}_5$  (тримелит), плавящееся конгруэнтно при 1258 К. В сечении S–SP установлено образование соединения  $\text{S}_5\text{P}_3$  (силикоортофосфат). Соединение плавится инконгруэнтно при температуре 1223 К [3]. В сечении  $\text{S}_5\text{P}_3\text{--P}_2\text{O}_5$  установлена возможность образования силикофосфата SP. Температура плавления соединения 1563 К [4].

В работах [5–10] в сечении P– $\text{C}_2\text{P}_3$  установлена возможность образования CP температура плавления 1183 К, плавится инконгруэнтно. В сечении  $\text{A}_3\text{P--A}_2\text{P}_3$  обнаружено соединение AP с температурой плавления 1723 К. В сечении P–AP установлено образование ортофосфата алюминия  $\text{AP}_3$ . Соединение плавится конгруэнтно при 1763 К. В сечении AP–A установлена возможность существования соединения  $\text{A}_3\text{P}$ . Соединение плавится при 1776 К конгруэнтно.

Для выявления областей составов в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ , пригодных для технологии огнеупоров, необходимо проведение дальнейших исследований с привлечением термодинамического метода анализа для уточнения субсолидусного строения системы.

## 5. Материалы и методы исследования

В связи с тем, что в справочной литературе отсутствуют термодинамические данные для некоторых соединений этой системы, в работе рассчитаны исходные термодинамические константы для ряда бинарных соединений: AP,  $\text{AP}_3$ ,  $\text{A}_3\text{P}$ , SP,  $\text{S}_5\text{P}_3$ ,  $\text{C}_2\text{P}_3$ ,  $\text{C}_7\text{P}_5$ ; тройных соединений:  $\text{C}_5\text{SP}$ ,  $\text{C}_7\text{S}_2\text{P}$  и четверного соединения:  $\text{C}_3\text{APS}_2$ .

Расчет стандартных теплот образования  $\Delta H_{298}^\circ$  соединений определялись методикой расчетов стандартных энтальпий образования бинарных и тройных соединений, где учитывается средняя грамм-атомная энтальпия образования соединений данной системы по формулам, представленным в работах [7].

Согласно полуэмпирическим формулам Истмена, Яцимирского, Вуда и Фрейзера, были рассчитаны стандартные значения энтропии соединений [7].

По энтропийному методу Н. А. Ландия проведен расчет коэффициентов уравнения зависимости теплоемкости от температуры [7, 10]. Необходимым условием для расчета принято наличие связи между теплоемкостями твердых соединений и их энтропиями.

Для выявления пар и комбинаций сосуществующих фаз в работе проведен термодинамический анализ (по

методике, описанной в [7]) и рассчитано изменение свободной энергии Гиббса (кДж/моль) при температуре от 300 К до 1800 К для следующих реакций:

- 1)  $AP + 3C_3P + 2S \rightarrow 3C_2P + C_3APS_2$ ;
- 2)  $AP + A_3S_2 + C_3P \rightarrow C_3APS_2 + A_3P$ ;
- 3)  $S + C_3P + CAS_2 \rightarrow C_3APS_2 + CS$ ;
- 4)  $2C_3P + 3CS + C_2AS \rightarrow CAS_2 + 2C_5SP$ ;
- 5)  $C_3P + CA + C_2AS \rightarrow CA_2 + C_5SP$ ;
- 6)  $A_3S_2 + C_3P \rightarrow C_3APS_2 + 2A$ .

## 6. Результаты исследований

Результаты расчетов стандартных теплот образования  $\Delta H_{298}^0$  некоторых соединений системы  $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$  представлены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетные значения стандартной энтальпии образования некоторых соединений системы  $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$

| Соединение | $-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль |
|------------|--------------------------------|
| $AP_3$     | 3738,33                        |
| $A_3P$     | 3163,20                        |
| $S_5P_3$   | 8978,17                        |
| $C_2P_3$   | 7212,57                        |
| $C_7P_5$   | 14724,6                        |
| $C_5SP$    | 5869,80                        |
| $C_7S_2P$  | 7924,23                        |
| $C_3APS_2$ | 7469,80                        |

Результаты расчетов стандартной энтропии образования некоторых соединений системы  $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$  представлены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные значения стандартной энтропии образования некоторых соединений системы  $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$

| Соединение | $S_{298}^0$ , Дж/моль · К |                 |         |              |         | $T_{пл}$ , К |
|------------|---------------------------|-----------------|---------|--------------|---------|--------------|
|            | по Ист-мену               | по Яцимир-скому | по Вуду | по Фрей-зеру | среднее |              |
| $AP_3$     | 346,902                   | 407,505         | 413,894 | 385,864      | 388,542 | 1763         |
| $A_3P$     | 286,265                   | 220,602         | 337,749 | 300,445      | 286,27  | 1776         |
| $S_5P_3$   | 630,980                   | 596,912         | 618,767 | 523,685      | 592,58  | 1223         |
| CP         | 170,541                   | 162,469         | 166,547 | 148,464      | 162,01  | 1253         |
| $C_2P_3$   | 546,943                   | 404,320         | 394,798 | 436,968      | 445,757 | 1023         |
| $C_7P_5$   | 225,207                   | 212,702         | 217,379 | 196,451      | 212,94  | 1258         |
| $C_5SP$    | 286,17                    | 366,01          | 339,47  | 347,21       | 334,72  | 2000         |
| $C_7S_2P$  | 400,635                   | 484,496         | 465,342 | 470,889      | 455,31  | 1950         |
| $C_3APS_2$ | 382,13                    | 354,41          | 390,13  | 379,16       | 376,46  | 1628         |

Результаты расчетов коэффициентов уравнения зависимости теплоемкости от температуры некоторых соединений системы  $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$  приведены в табл. 3.

Таблица 3

Расчетные коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости от температуры некоторых соединений системы  $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$

| Соединение | $C_p = a + b \cdot T - c \cdot T^{-2}$ |                |                   |
|------------|--|----------------|-------------------|
|            | a                                      | $b \cdot 10^5$ | $c \cdot 10^{-5}$ |
| $AP_3$     | 605,76                                 | 64,67          | 203,93            |
| $A_3P$     | 320,69                                 | 113,04         | 20,557            |
| $S_5P_3$   | 615,69                                 | 252,68         | 112,432           |
| $C_2P_3$   | 444,16                                 | 185,47         | 75,09             |
| $C_7P_5$   | 804,23                                 | 338,14         | 21,818            |
| $C_5SP$    | 466,13                                 | 54,01          | 166,328           |
| $C_7S_2P$  | 621,108                                | 76,34          | 196,202           |
| $C_3APS_2$ | 542,785                                | 72,759         | 140,330           |

Уравнения имеют вид (Дж/моль · К):

для  $AP_3$

$$C_p = 605,76 + 0,06467 \cdot T - 20393343 \cdot T^{-2} \quad (298-1763 \text{ К});$$

для  $A_3P$

$$C_p = 320,69 + 0,11304 \cdot T - 2055700 \cdot T^{-2} \quad (298-1776 \text{ К});$$

для  $S_5P_3$

$$C_p = 615,69 + 0,25268 \cdot T - 11243202 \cdot T^{-2} \quad (298-1223 \text{ К});$$

для  $C_2P_3$

$$C_p = 444,16 + 0,18546 \cdot T - 7509807 \cdot T^{-2} \quad (298-1023 \text{ К});$$

для  $C_7P_5$

$$C_p = 804,231 + 0,33814 \cdot T - 2181796,56 \cdot T^{-2} \quad (298-1258 \text{ К});$$

для  $C_5SP$

$$C_p = 466,13 + 0,0540 \cdot T - 16654328 \cdot T^{-2} \quad (298-2000 \text{ К});$$

для  $C_7S_2P$

$$C_p = 621,108 + 0,0763 \cdot T - 19620291 \cdot T^{-2} \quad (298-1950 \text{ К});$$

для  $C_3APS_2$

$$C_p = 542,785 + 0,07276 \cdot T - 1403297 \cdot T^{-2} \quad (298-1628 \text{ К});$$

для AP

$$C_p = 173,12 + 0,0100 \cdot T(\text{н}) \quad (298-1323 \text{ К});$$

$$C_p = 251,23 + 0,0406 \cdot T(\text{в}) \quad (1323-1723 \text{ К});$$

для SP

$$C_p = 38,173 + 0,0282 \cdot T(\text{н}) \quad (298-773 \text{ К});$$

$$C_p = 196,370 + 0,0763 \cdot T(\text{в}) \quad (773-1563 \text{ К}).$$

Анализ полученных данных по вышеприведенным реакциям показал:

Для реакции № 1 установлено, что  $C_2P$  не реагирует с  $C_3APS_2$ , а контур треугольника  $AP + C_3P + S$  существует, но он является «пустым».

Для реакций № 2 установлено сосуществование комбинации фаз  $AP + A_3S_2 + C_3P$ , образуя «заполненный контур».

Для реакции № 4 установлено сосуществование комбинации фаз  $C_3P + CS + C_2AS$ , образуя «заполненный контур».

Для реакции № 5 установлено сосуществование комбинации фаз  $C_3P + CA + C_2AS$ , образуя «заполненный контур».

Для реакций № 3, 6 имеет место перестройка коннод. Для реакции № 3  $C_3APS_2$  реагирует с CS до температуры ~1350 К, а комбинация фаз  $S + C_3P + CAS_2$  образует «заполненный контур». Выше ~1350 К эти фазы реагируют между собой, а сосуществуют фазы  $C_3APS_2$  и CS.

Для реакции № 6  $A_3S_2$  сосуществует с  $C_3P$  до температуры ~1150 К. Выше ~1150 К эти фазы реагируют, а сосуществуют фазы  $C_3APS_2$  и A.

Разбиение системы  $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$  на элементарные тетраэдры приводится на рис. 1–4.

Установлено, что комбинации фаз:

1)  $AP-C_3P-S$  образуют «пустой контур», пронизанный коннодой  $C_2P-C_3APS_2$  (рис. 1, а);

2)  $AP-A_3S_2-C_3P$ ,  $S-CAS_2-C_3P$  (до 1350 К),  $C_3P-C_2AS-CS$ , образуют «заполненный контур» (рис. 1, б, 2, а, 3, а), а комбинация фаз  $S-CAS_2-C_3P$  (после 1350 К) образуют «пустой контур», пронизанный коннодой  $CS-C_3APS_2$  (рис. 2, б);

3)  $C_3P-CA-C_2AS$  образуют «заполненный контур», а конноды  $CA_2-C_5SP$  соответственно не существует (рис. 3, б);

4)  $A_3S_2-C_3P$  (до 1150 К) сосуществуют (рис. 4, а), выше 1150 К эти фазы реагируют, а комбинация фазы  $A-C_3APS_2$  сосуществуют (рис. 4, б).

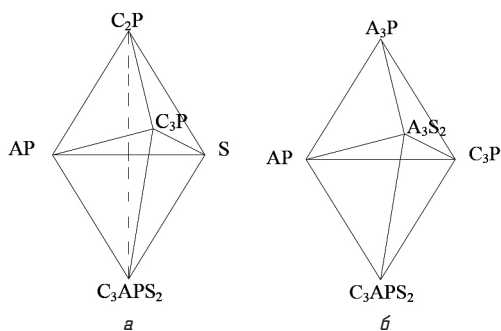


Рис. 1. Разбиение областей системы на элементарные тетраэдры: а — область  $AP-S-C_3P-C_2P-C_3APS_2$ ; б — область  $AP-C_3P-A_3S_2-A_3P-C_3APS_2$

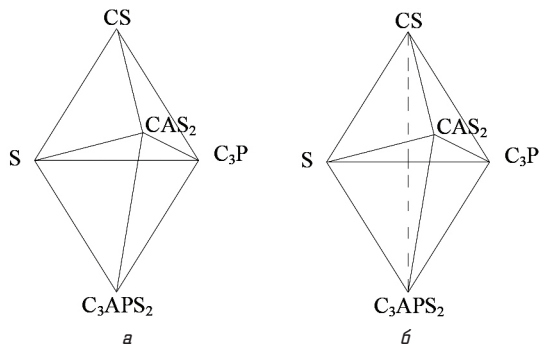


Рис. 2. Разбиение областей системы на элементарные тетраэдры: а — область  $S-C_3P-CAS_2-CS-C_3APS_2$  до 1350 К; б — область  $S-C_3P-CAS_2-CS-C_3APS_2$  после 1350 К

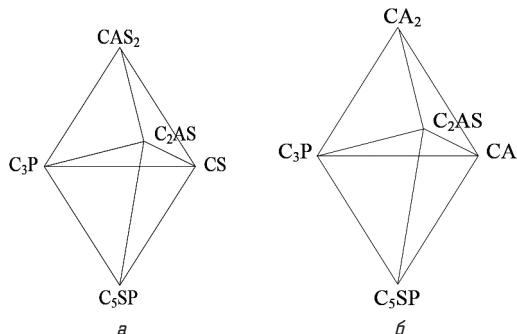


Рис. 3. Разбиение областей системы на элементарные тетраэдры: а — область  $C_3P-CS-C_2AS-CAS_2-C_5SP$ ; б — область  $C_3P-CA-C_2AS-CA_2-C_5SP$

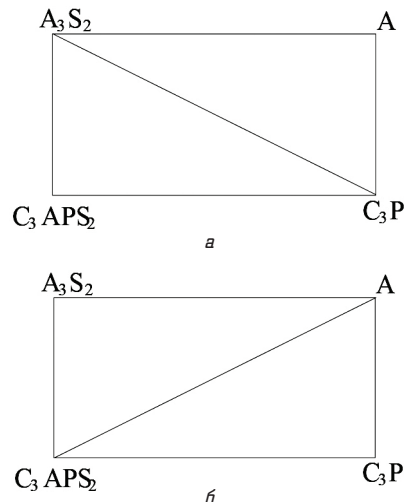


Рис. 4. Разбиение областей системы на элементарные параллелепипеды: а — область  $A_3S_2-C_3P-A-C_3APS_2$  до 1150 К; б — область  $A_3S_2-C_3P-A-C_3APS_2$  после 1150 К

### 7. SWOT-анализ результатов исследования

Проведенные исследования позволяют спрогнозировать фазовые превращения в процессе получения новых огнеупорных изделий, определить оптимальные условия эксплуатации огнеупоров, а также уточнить строение важнейшей системы  $Al_2O_3-SiO_2-CaO-P_2O_5$ .

Слабой стороной проведенных термодинамических расчетов является отсутствие экспериментального подтверждения протекающих реакций в исследуемой системе, что обусловлено высокой стоимостью практической реализации данных реакций.

Проведенные расчеты дают возможность прогнозировать фазовые превращения в процессе получения огнеупорных изделий, а также определить перспективные сечения, которые могут быть основой для разработки новых огнеупорных составов.

Угрозой для проведенного исследования является получение недостоверных результатов для практически важных задач, которые могут привести к негативным последствиям при разработке новых составов огнеупорных материалов. Это связано с необходимостью получения результатов другими методами.

### 8. Выводы

1. Произведен расчет стандартных теплот образования  $-\Delta H_{298}$  (кДж/моль) для соединений:  $AP_3 = 3738,33$ ;  $A_3P = 3163$ ;  $S_5P_3 = 89,78$ ;  $C_2P_3 = 7212,57$ ;  $C_7P_5 = 14724,6$ ;  $C_5SP = 5869,80$ ;  $C_7S_2P = 7924,23$ ;  $C_3APS_2 = 7469,80$ .

2. Произведен расчет стандартных значений энтропии  $S_{298}^0$  (Дж/моль·К) для соединений:  $AP_3 = 388,542$ ;  $A_3P = 286,27$ ;  $S_5P_3 = 592,58$ ;  $CP = 162,01$ ;  $C_2P_3 = 445,757$ ;  $C_7P_5 = 212,94$ ;  $C_5SP = 334,72$ ;  $C_7S_2P = 455,31$ ;  $C_3APS_2 = 376,46$ .

3. Составлены уравнения зависимости теплоемкости от температуры  $C_p = f(T)$  для недостающих соединений системы:

$$AP_3: C_p = 605,76 + 0,06467 \cdot T - 20393343 \cdot T^{-2};$$

$$A_3P: C_p = 320,69 + 0,11304 \cdot T - 2055700 \cdot T^{-2};$$

$$S_5P_3: C_p = 615,69 + 0,25268 \cdot T - 11243202 \cdot T^{-2};$$

$$C_2P_3: C_p = 444,16 + 0,18546 \cdot T - 7509807 \cdot T^{-2};$$



$$C_7P_5: C_p = 804,231 + 0,33814 \cdot T - 2181796,56 \cdot T^{-2};$$

$$C_5SP: C_p = 466,13 + 0,0540 \cdot T - 16654328 \cdot T^{-2};$$

$$C_7S_2P: C_p = 621,108 + 0,0763 \cdot T - 19620291 \cdot T^{-2};$$

$$C_3APS: C_p = 542,785 + 0,07276 \cdot T - 1403297 \cdot T^{-2};$$

$$AP: C_p = 173,12 + 0,0100 \cdot T(\text{H});$$

$$C_p = 251,23 + 0,0406 \cdot T(\text{B});$$

$$SP: C_p = 38,173 + 0,0282 \cdot T(\text{H});$$

$$C_p = 196,370 + 0,0763 \cdot T(\text{B}).$$

### Литература

- Hasegawa, M. Thermodynamic Properties of Solid Solutions between Di-calcium Silicate and Tri-calcium Phosphate [Text] / M. Hasegawa, Y. Kashiwaya, M. Iwase // High Temperature Materials and Processes. — 2012. — Vol. 31, № 4–5. — P. 421–430. doi:10.1515/htmp-2012-0077
- Stirton, N. Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>15</sub>: new data and discussion [Electronic resource] / N. Stirton, J. A. Gard, F. P. Glasser // American Mineralogist. — 1982. — Vol. 67. — P. 381–384. — Available at: \www/URL: http://www.minsocam.org/ammin/am67/am67\_381.pdf
- Styskalik, A. Non-aqueous template-assisted synthesis of mesoporous nanocrystalline silicon orthophosphate [Text] / A. Styskalik, D. Skoda, Z. Moravec, P. Roupova, C. E. Barnes, J. Pinkas // RSC Advances. — 2015. — Vol. 5, № 90. — P. 73670–73676. doi:10.1039/c5ra10982e
- Yazhenskikh, E. Incorporation of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> into the oxide core database with Al, Si, Ca and Mg [Electronic resource] / E. Yazhenskikh, K. Hack, T. Jantzen, M. Muller // GTT Annual Workshop. — July 3–5, 2013. — Available at: \www/URL: http://gtt.mch.rwth-aachen.de/gtt-web/Consulting/Workshops/WS2013/E\_YAZHENSKIKH\_2013.pdf
- Klein, C. P. A. T. Studies of the solubility of different calcium phosphate ceramic particles in vitro [Text] / Christel P. A. T. Klein, J. M. A de Blicke-Hogemrst, J. G. C. Wolket, K. de Groot // Biomaterials. — 1990. — Vol. 11, № 7. — P. 509–512. doi:10.1016/0142-9612(90)90067-z
- Pitak, Ya. Application of topological graphs for studying the quaternary oxide systems [Text] / Ya. Pitak, V. Taranenkova // International Conference «Geometric Topology: Infinite – Dimensional Topology, Absolute Extensors, Applications». — Lviv: Ivan Franko National University of Lviv, 2004. — P. 49–50.
- Рищенко, М. І. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах [Текст]. Ч. II.

Фізико-хімічні системи, фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології ТНСМ: навч. посіб. / М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко, Я. М. Пітак та ін. — Харків: НТУ «ХПІ», 2013. — 326 с.

- Харибіна, Ю. В. Дослідження співіснування фаз в системі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [Текст]: тез. допов. / Ю. В. Харибіна, Я. М. Пітак // III Всеукраїнська науково-технічна конференція «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів», 05–08 вересня 2016 р. — Львів: Растр-7, 2016. — С. 52–54.
- Nemets, I. I. Corundum concretes based on modified phosphate-containing binders [Text] / I. I. Nemets, Y. N. Trepanina, E. A. Doroganov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2008. — Vol. 49, № 3. — P. 205–208. doi:10.1007/s11148-008-9058-7
- Ландія, Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии [Текст] / Н. А. Ландія. — Тбилиси: АН ГрузССР, 1962. — 223 с.

### ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ РЕАКЦІЙ В СИСТЕМІ AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Розраховано вихідні термодинамічні константи: ентальпія  $\Delta H_{298}^0$ , ентропія  $S_{298}^0$ , рівняння залежності теплоємності від температури  $C_p = f(T)$  для деяких сполук системи Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, що являється необхідним для проведення термодинамічного аналізу фазових рівноваг у вказаній системі. Встановлена можливість протікання спряжених реакцій, що свідчить про перебудову конод в досліджуваній системі.

**Ключові слова:** ентальпія, ентропія, енергія Гібса, спряжені реакції, співіснуючі фази.

*Харибіна Юлія Вячеславовна, соискатель, кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина, e-mail: hyobyv86@mail.ru.*

*Харибіна Юлія Вячеславівна, здобувач, кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.*

*Kharybina Yulia, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: hyobyv86@mail.ru*

UDC 544.723:546.766:544.723.21

DOI: 10.15587/2312-8372.2016.81015

Zhdanyuk N.

## RESEARCH OF CHROMIUM (VI) ION ADSORPTION BY MONTMORILLONITE MODIFIED BY CATIONIC SURFACTANTS

*Вивчено структурні та адсорбційні властивості монтморилоніту, модифікованого катіонною поверхнево-активною речовиною (гексадецилтриметиламоній бромідом). Визначено оптимальні молярні співвідношення для модифікування монтморилоніту поверхнево-активною речовиною з метою отримання даних сорбентів. Отримано сорбент, що має значно вищі іонообмінні властивості ніж вихідний матеріал, і може бути використаний для ефективного вилучення сполук Cr(VI) з водних середовищ.*

**Ключові слова:** органічна глина, монтморилоніт, гексадецилтриметиламоній бромід, адсорбція, хром.

### 1. Introduction

Chromium in aquatic systems may be mainly in the form of Cr (III) and Cr (VI) [1]. Compounds of Cr (VI)

have expressed toxic properties. Their removing from aquatic environments is complicated by the fact that chromates are soluble at all pH values, and they are not absorbed by the minerals of aquifers due to a negative