

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXI

№ 6

Москва
2017

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXI,
У78 № 6 (187). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 139 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССhТ-2017», XXXI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Царькова Т. Г., Евсеев А. К., Поцхверия М.М., Симонова А.Ю.

**МОНИТОРИНГ ПОТЕНЦИАЛА ПРИ РАЗОМКНУТОЙ ЦЕПИ В ПЛАЗМЕ КРОВИ У
ПАЦИЕНТОВ С ОСТРЫМИ ОТРАВЛЕНИЯМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПРИЖИГАЮЩЕГО
ДЕЙСТВИЯ** 8

Милютина А.Д., Крюков А.Ю., Колесников В.А.

**ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-
АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ** 11

Милютина А.Д., Колесников В.А.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ
УГЛЕЙ НА ПРИМЕРЕ УГЛЯ МАРКИ «ОУ-Б» В ПРИСУТСТВИИ КОАГУЛЯНТОВ И
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ** 14

Санкова А.О., Царькова Т.Г., Горончаровская И.В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕМОСОВМЕСТИМОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ
МОДИФИЦИРОВАННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ МАРКИ АГ-3** 17

Гайдукова А.М., Ачкасов М.Г., Колесников А.В.

**ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ДОИЗВЛЕЧЕНИЯ
КАРБОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**..... 20

Тураев Д.Ю.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ НЕРАСТВОРИМЫХ
АНОДОВ ИЗ ДИОКСИДА СВИНЦА НА ТИТАНОВОЙ ОСНОВЕ ПРИ ОЧИСТКЕ
ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ВАНН УЛАВЛИВАНИЯ ПОСЛЕ ВАНН
НИКЕЛИРОВАНИЯ И ВАННЫ МЕДНЕНИЯ** 23

Панченко Н.В., Богдановская В.А, Новиков В.Т.

**ВЛИЯНИЕ ТИПА УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ В Li^+ СОДЕРЖАЩИХ АПРОТОННЫХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ** 26

Бояринцева А.А., Цупак Т.Е., Жуликов В.В.

**ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР
С РАЗЛИЧНЫМИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ** 28

Бродский В. А., Волкова В.В., Иншакова К.А., Малькова Ю.О., Трифонова В.Б.

**ВЛИЯНИЕ PH СРЕДЫ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ, ДИСПЕРСНОСТЬ
И ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ
МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (III), НИКЕЛЯ (II), КОБАЛЬТА (II) ИЗ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**..... 31

Васильев Е.Е., Радина М.В., Богдановская В.А., Новиков В.Т.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ PtCo КАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ И ПОЛИОЛЬНЫМ МЕТОДАМИ НА МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ..... 34

Колесникова О.Ю., Матвеева Е.В., Канделаки Г.И., Колесников В.А.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПРОМЫВНЫХ ПОД ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ ОТ ИОНОВ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ ТАРТРАТ-АНИОНА 37

Якушин Р.В., Колесников В.А., Бродский В.А., Чистилинов А.В., Перфильева А.В., Соловьева И.Н.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ПРИ ОЧИСТКЕ СТОКОВ ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ 40

Колесников А.В., Крючкова Л.А. Синицина А.Е., Кисиленко П.Н.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД 43

Ладыгина Ю.И., Мец Е.А., Колесников А.В.

АДСОРБЦИЯ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СВЕЖЕСФОРМИРОВАННОМ ОСАДКЕ ГИДРОКСИДА МЕТАЛЛА 46

Аунг Пьяе, Хейн Тху Аунг, Колесников А.В., Колесников В.А.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ Cu И Zn В СОСТАВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ 49

Аккузина А.А., Козлова Н.Н., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРОШКОВЫХ ПРЕПАРАТОВ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ 8-ОКСИХИНОЛИНА 52

Карлова Е.В., Конькова Т.В.

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА ФЕНТОНА 55

Бурмистрова Н.Н., Иванова Е.Н., Дудолов А.О., Алехина М.Б.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ АРГОН – КИСЛОРОД С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОНТОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ 58

Губайдуллина Г.Ф., Алехина М.Б., Иванова Е.Н.

ЦЕОЛИТЫ ТИПА Y С НАНОЧАСТИЦАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ АРГОН-КИСЛОРОД..... 61

Конева Е.А., Либерман Е.Ю., Загайнов И.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ M/Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O₂, ГДЕ М – Pt, Pd, Pt-Pd, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ CO 64

Либерман Е.Ю., Ванчурин В.И., Грунский В.Н., Конькова Т.В., Алехина М.Б.

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ В ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ 67

Медведева С.А., Либерман Е.Ю.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ Me/CeO₂ (где Me=Pt, Pd, Pt-Pd) В РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ CO 70

Симакина Е.А., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КАТАЛИЗАТОР M/CeO_2-MnO_x ГДЕ $M - Pd$, ДЛЯ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА 73

Кузьмина Д.С., Дубовикова Е.М., Сальникова Л.С., Кочурихин В.Е.

ПОВЕРХНОСТЬ И ПОРИСТОСТЬ ГИДРОКСИДА ЛАНТАНА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ..... 76

Дьяконов В.А., Луничкина В.П., Нефедова Н.В.

ИССЛЕДОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ, РАБОТОСПОСОБНЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ..... 79

Сычева Н.В., Можевитина Е.Н., Хомяков А.В., Аветисов И.Х.

АНАЛИЗ ПРИМЕСНОЙ ЧИСТОТЫ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ 82

Мальшева Т.Н., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В.

НАНОДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ CeO_2-SnO_x ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА 84

Винникова С.А., Антонюк М.Н., Говоруха Е.Р., Петров А.Ю., Дьяконов В.А., Чашин В.А., Нефедова Н.В.

РАЗЛОЖЕНИЕ ОЗОНА НА СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НАНЕСЕННОГО ТИПА.. 87

Говоруха Е.Р., Винникова С.А., Петров А.Ю., Нефедова Н.В.

ФИНИШНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ АММИАКА..... 90

Казьмина К.В., Ахметшин Э.А.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АБРАЗИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ С УЧАСТИЕМ СМАЗЫВАЮЩЕ-ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ НА ПРИМЕРЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА..... 93

Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА МЕТОДОМ АНОДИРОВАНИЯ ТИТАНА ВО ФТОРИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, ФОРМАМИДА И ГЛИЦЕРИНА..... 96

Анурова М.О., Рунина К.И., Петрова О.Б.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОДБОР ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКЛЯННЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ 99

Анурова М.О., Ермолаева Е.В., Тайдаков И.В., Хомяков А.В., Петрова О.Б.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛОМАТРИЦЫ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 102

Севостьянова Т.С., Жукова Е.В., Сайфутяров Р.Р., Хомяков А.В., Петрова О.Б.

О ПРЕДЕЛЬНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В СТЕКЛОФАЗЕ $80 PbF_2 - 20 B_2O_3$ 105

Пудова Н.Е., Афонин П.А., Какуркин Н.П.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФИКСИРОВАНИЯ ОСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ 108

Бывальцев Е.А., Пудова Н.Е., Какуркин Н.П.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФИКСИРОВАНИЯ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ	110
---	------------

Колобкова Е.М., Слышкина Е.Д., Степанова И.В., Петрова О.Б.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{V}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$	113
--	------------

Фигурина И.В., Зыкова М.П., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х.

НЕСТЕХИОМЕРИЯ И СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕЛЕНИДА ЦИНКА ЛЕГИРОВАННОГО ТЕЛЛУРОМ.....	115
--	------------

Худеев И.И., Цыганков П.Ю., Смирнова О.А., Иванов С.И., Меньшуткина Н.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «АЭРОГЕЛЬ НА ОСНОВЕ SiO_2 – МНОГОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ» ...	118
---	------------

Цыганков П.Ю., Худеев И. И., Уварова А.А., Чубарцева А.А., Меньшуткина Н.В.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНИЕВОГО АЭРОГЕЛЯ.....	121
--	------------

Белоус Д.Д., Макарова И.С., Цыганков П.Ю., Гордиенко М.Г., Конькова Т.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ РАЗБАВЛЕНИЯ ЗОЛЯ НА ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМЫХ КРЕМНИЙ-ОРГАНИЧЕСКИХ И КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ.....	124
--	------------

Макарова И.С., Гордиенко М.Г., Цыганков П.Ю., Конькова Т.В.

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙ-РЕЗОРЦИНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ АДсорбЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПО CO_2	127
---	------------

Шиндряев А.В., Кожевников Ю.Ю., Лебедев А.Е., Меньшуткина Н.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЕЙ.....	130
--	------------

Винокурова О.В., Зайцева Я.В., Кутафина Ю.О., Почиталкина И.А.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ НА ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ.....	133
--	------------

Николаева Н.В., Соколов В.В., Почиталкина И.А.

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ В МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЯХ ПРИ БЕСТАРНОМ ХРАНЕНИИ И ТРАНСПОРТИРОВКЕ	135
--	------------

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ**

УДК 543.55+ 615.099

Царькова Т. Г., Евсеев А. К., Поцхверия М.М., Симонова А.Ю.

МОНИТОРИНГ ПОТЕНЦИАЛА ПРИ РАЗОМКНУТОЙ ЦЕПИ В ПЛАЗМЕ КРОВИ У ПАЦИЕНТОВ С ОСТРЫМИ ОТРАВЛЕНИЯМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПРИЖИГАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ

Царькова Татьяна Григорьевна, к.х.н., профессор кафедры ТЭП,

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Евсеев Анатолий Константинович, д.х.н., старший научный сотрудник лаборатории клеточных и физико-химических медицинских технологий, e-mail: anatolevseev@gmail.com

ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», Москва, Россия
129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

Поцхверия Михаил Михайлович, к.м.н., врач-токсиколог высшей категории, руководитель центра острых отравлений

Симонова Анастасия Юрьевна, к.м.н., врач-токсиколог, старший научный сотрудник научного отделения лечения острых отравлений

Исследованы сдвиги потенциала при разомкнутой цепи платинового электрода в плазме крови пациентов с острыми отравлениями веществами прижигающего действия. Обнаружено, что в первые 5 дней наблюдается смещение потенциала при разомкнутой цепи плазмы крови в область более положительных значений, совпадающие с тяжелым состоянием пациента. После этого периода наблюдается смещение потенциала в область более отрицательных значений, что совпадает с клинической картиной улучшения состояния пациента. Отмечена взаимосвязь динамики изменения потенциала при разомкнутой цепи с возрастом пациента.

Ключевые слова: потенциал при разомкнутой цепи, платиновый электрод, плазма крови, отравление веществами прижигающего действия.

BLOOD PLASMA OPEN CIRCUIT POTENTIAL MONITORING IN PATIENT WITH ACUTE POISONING BY CAUTERANTS

Tsarkova T.G., Evseev A.K.*, Potkhveriya M.M.*, Simonova A.Yu.*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*N.V. Sklifosovsky Research Institute for Emergency Medicine, Moscow, Russia

The shifts of the blood plasma open circuit potential in patient with acute poisoning by cauterants were investigated. It was found that during the first 5 days a blood plasma open circuit potential shift in the region of more positive values, which coincided with the patient being in serious condition. After this period there is a displacement of the potential in the region of more negative values, which coincides with the clinical picture of improvement of the patient's condition. The relationship between the dynamics of the open circuit potential change with the patient's age is noted.

Keywords: open circuit potential, platinum electrode, blood plasma, poisoning by cauterants

Введение

Своевременная диагностика осложнений у пациентов с различными патологическими состояниями в настоящее время является одной из важных проблем клинической медицины. Особого внимания заслуживают пациенты, находящиеся в критических состояниях и требующие неотложной медицинской помощи. Одной из групп в данной категории являются пациенты с острыми отравлениями веществами прижигающего действия. К веществам прижигающего действия (ВПД) относятся органические кислоты (уксусная, щавелевая и др.), неорганические кислоты (соляная, серная, азотная и др.), щелочи (нашатырный спирт, едкий натр, едкий калий и др.), окислители (перекись водорода, перманганат калия и др.) [1].

Подчеркнем, что отравления ВПД характеризуются достаточно высокой больничной летальностью, например, при отравлениях концентрированной уксусной кислотой летальность 13-17% [1].

Прижигающее действие указанных токсикантов может проявляться в повреждениях участков пищеварительного тракта и дыхательных путей различной протяженности и степени тяжести. Помимо этого, клиническая картина может осложняться нарушением параметров гомеостаза, в том числе кислотно-основного состояния крови [1]. Кроме того, отмечается дисбаланс системы ПОЛ-АОС (перекисное окисление липидов – антиоксидантная система). Так, при отравлениях ВПД коэффициент окислительного стресса составляет (при норме $1,12 \pm 0,10$) от $3,61 \pm 0,68$ до

10,55±1,83 в зависимости от тяжести отравления, в то время как для отравлений психофармакологическими средствами эта величина составляет от 1,46±0,43 до 5,85±0,65 в зависимости от тяжести [2].

Ранее нами было показана возможность диагностики и прогнозирования развития осложнений у пациентов с нейротравмой и в раннем послеоперационном периоде после трансплантации органов с помощью мониторинга потенциала при разомкнутой цепи (ПРЦ) платинового электрода в плазме крови [3-6]. Было установлено, что изменение величины ПРЦ платинового электрода в плазме или сыворотке крови пациента более чем на 25 мВ за время 24-36 часов свидетельствует о появлении осложнений [4].

Цель данной работы являлся мониторинг ПРЦ платинового электрода в плазме крови для оценки состояния пациентов с острым отравлением веществами прижигающего действия.

Материалы и методы

Измерение ПРЦ в плазме крови проводили на платиновом электроде площадью $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$, хлоридсеребряный электрод (насыщ. КСl) использовали в качестве электрода сравнения. Потенциостат IPC-Compact (ЗАО «Кронас», Россия) использовали для измерения величины ПРЦ платинового электрода и записи зависимости изменения ПРЦ платинового электрода от времени. Перед каждым измерением платиновый электрод подвергался предварительной обработке по методике, описанной в [7].

Было обследовано 29 пациентов с острыми отравлениями веществами прижигающего действия в возрасте от 17 до 85 лет, поступивших на лечение в отделение токсикологической реанимации ГБУЗ «НИИ СП им. Н.В. Склифосовского ДЗМ». Пациенты были разделены на возрастные группы: I – до 39 лет (7 пациентов), II – от 40 до 59 лет (9 пациентов), III – старше 60 года (13 пациентов). Цельную кровь с помощью вакуумной системы для забора крови; использовали пробирки Vacutainer® LN 102 I.U. (BD, Великобритания) с антикоагулянтом гепарином лития. Объем образцов крови для исследования составлял 5 мл. Плазму крови получали центрифугированием цельной крови на центрифуге CR 3.12 (Joan, Франция). Всего было проведено 77 исследований.

Результаты и обсуждение

При мониторинге ПРЦ в плазме крови пациентов с острыми отравлениями ВПД было обнаружено, что в первые сутки наблюдается смещение потенциала в область более положительных значений (рис. 1). Как уже отмечалось выше, при отравлениях ВПД имеет место дисбаланс системы ПОЛ-АОС, причем характерной особенностью окислительного стресса на ранней стадии отравлений ВПД является их местное деструктивное и резорбтивное действие, при котором ВПД и продукты ожоговой деградации клеток быстро поступают через образующуюся

раневую поверхность, а обезвреживание ограничено детоксикационным резервом организма, в том числе и активностью АОС [8].

Можно предположить, что первую неделю наблюдается смещение баланса ПОЛ-АОС в сторону преобладания перекисного окисления липидов над антиоксидантной системой. После этого по мере торможения процессов окисления и нормализации антиоксидантной системы наблюдается смещение ПРЦ в сторону более отрицательных значений, что совпадает с улучшением состояния пациентов.

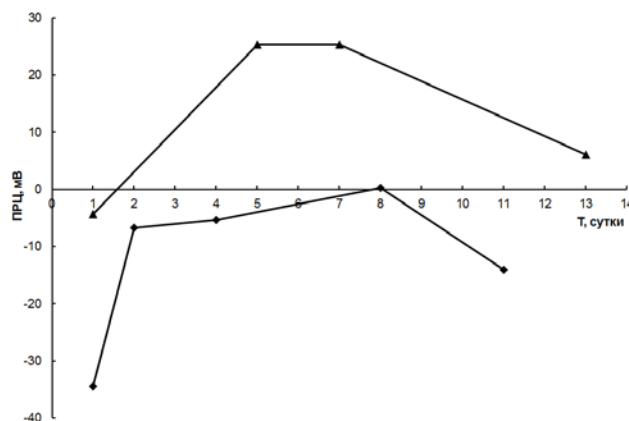


Рис. 1. Мониторинг ПРЦ в плазме крови пациентов с острыми отравлениями ВПД: ♦ – пациент П. (50 лет), ▲ – пациент Г. (81 год).

Интересные данные были получены при исследовании динамики изменения ПРЦ в плазме крови в зависимости от возрастного фактора (рис. 2). Так, у пациентов до 39 лет практически отсутствуют сдвиги величины ПРЦ в процессе мониторинга, при этом в клиническом плане для данной группы характерна наиболее быстрая стабилизация состояния. Для II группы (от 40 до 59 лет) чаще всего наблюдается описанная выше зависимость изменения ПРЦ с максимумом, приходящимся на 7 сутки. Для III группы (старше 60 года) величины ПРЦ не только сдвигаются в область более положительных значений, но и в течение длительного времени остаются в данной области.

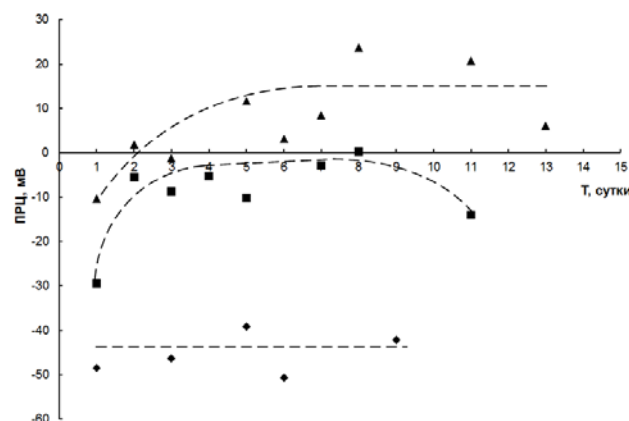


Рис. 2. Мониторинг ПРЦ в плазме крови пациентов с острыми отравлениями ВПД в возрасте: ♦ – до 39 лет, ■ – от 40 до 59 лет, ▲ – старше 60 лет.

Данное наблюдение может быть объяснено с позиции активности антиоксидантной системы организма, например, установлено, что с возрастом в тканях человека повышается содержание продуктов окислительного повреждения макромолекул, в том числе ДНК [9], в тоже время есть данные о снижении активности супероксиддисмутазы [9] и уровня глутатиона в сыворотке крови людей пожилого и старческого возраста (60—97 лет) [10]. В связи с этим, вполне закономерно, что пациенты молодого возраста, благодаря более высокой активности антиоксидантной системы скорее преодолевают кризисное состояние, в то время как у пациентов пожилого возраста даже за более длительное время не происходит стабилизации.

Выводы

1. Показано, что данные мониторинга величин ПРЦ в плазме крови у пациентов с острыми отравлениями веществами прижигающего действия могут служить критерием тяжести состояния.

2. Предположено, что величина ПРЦ в плазме крови зависит от состояния баланса ПОЛ-АОС в организме.

3. Обнаружены взаимосвязь характера изменения ПРЦ в процессе мониторинга с возрастом пациента.

4. Предлагаемый диагностический критерий тяжести состояния пациентов, используемый в комплексе с другими клиническими признаками, может позволить своевременно принять необходимые меры для коррекции проводимого лечения, причем особого внимания заслуживают пациенты пожилого возраста.

Список литературы

1. Медицинская токсикология: национальное руководство / Под ред. Е.А. Лужникова. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. – С. 638-657.

2. Белова М.В., Ильяшенко К.К., Лужников Е.А. Окислительный стресс в неотложной

токсикологии // Общая реаниматология. – 2009. – Т. 5, № 6. – С. 40-44.

3. Гольдин М.М., Ромасенко М.В., Евсеев А.К. и др. Оценка эффективности использования гипербарической оксигенации при острой церебральной патологии с помощью электрохимической методики // Нейрохирургия. – 2010. – № 4. – С. 33-39.

4. Goldin Michael M., Khubutia M.Sh., Evseev A.K. et al. Noninvasive Diagnosis of Dysfunctions in Patients After Organ Transplantation by Monitoring the Redox Potential of Blood Serum // Transplantation. – 2015. – Vol. 99, N 6. – P. 1288-1292.

5. Колесников В.А., Евсеев А.К., Ельков А.Н. и др. Прогнозирование развития осложнений после трансплантации почки с помощью мониторинга редокс-потенциала плазмы крови // Современные технологии в медицине. – 2015. – № 4. – С. 84-90.

6. Сергиенко В.И., Хубутя М.Ш., Евсеев А.К. и др. Диагностические и прогностические возможности электрохимических измерений редокс потенциала плазмы крови // Вестник Российской академии медицинских наук. – 2015. – Т. 70, № 6. – С. 627-632.

7. Хубутя М.Ш., Евсеев А.К., Колесников В.А. и др. Измерения потенциала платинового электрода в крови, плазме и сыворотке крови // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 569-573.

8. Белова М.В., Ильяшенко К.К., Давыдов Б.В. и др. Особенности окислительного стресса в остром периоде химической болезни // Токсикологический вестник. – 2007. – № 2. – С. 12-15.

9. Донцов В.И., Крутько В.Н., Мрикаев Б.М. и др. Активные формы кислорода как система: значение в физиологии, патологии и естественном старении // Труды ИСА РАН. – 2006. – Т. 19. – С. 50-69.

10. Чанчаева Е.А., Айзман Р.И., Герасев А. Д. Современное представление об антиоксидантной системе организма человека // Экология человека. – 2013. – № 7. – С. 50-56.

УДК 546.26; 66.087.4

Милутина А.Д., Крюков А.Ю., Колесников В.А.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВМилутина Алёна Дмитриевна, аспирант, ведущий инженер кафедры ТНВ и ЭП, e-mail: alenchik-1991@mail.ru;

Крюков Александр Юрьевич, к.х.н., доцент кафедры физической химии;

Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой ТНВ и ЭП.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Экспериментально изучен процесс электрофлотационного извлечения высокодисперсных углеродных материалов – углеродных наночешуек и активированного угля ОУ-Б из водных растворов в присутствии разных типов поверхностно-активных веществ. Изучено влияние важных характеристик межфазных явлений, таких как гидродинамический радиус, электрокинетический потенциал, на эффективность электрофлотационного извлечения высокодисперсных углеродных материалов. Показано влияние pH раствора на процесс электрофлотации углеродных наночешуек. Исследовано влияние флокулянтов различной природы на эффективность электрофлотационного извлечения углеродных наночешуек.

Ключевые слова: электрофлотация, ПАВ, высокодисперсные углеродные материалы, углеродные наночешуйки, активированный уголь, электрокинетический потенциал, гидродинамический радиус, степень извлечения.

ELECTROFLOTATION EXTRACTION PROCESS OF HIGHLY DISPERSED CARBON MATERIALS FROM WASTEWATER IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS

Miluytina A.D., Kruykov A.U., Kolesnikov V. A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The process of electro-flotation extraction of highly dispersed carbon materials (HDCN) (carbon nanoflakes (CNFs) and activated coal OU-B) from aqueous solutions in the presence of different types of surfactants was studied experimentally. The influence of the important characteristics of interfacial phenomena, such as hydrodynamic radius, Zeta potential, on the efficiency of electro-flotation extraction of highly dispersed carbon materials was studied. The effect of solution pH on the process of electro-flotation of carbon nanoflakes was shown. The influence of flocculants of different nature on the efficiency of electro-flotation extraction of CNFs was investigated.

Keywords: electroflotation, surfactant, highly dispersed carbon materials, carbon nanoflakes, activated carbon, Zeta potential, hydrodynamic radius, the degree of extraction.

Высокодисперсные углеродные материалы (ВДУМ), такие как углеродные наноматериалы (УНМ), активированные угли и волокна, сажи, являются материалами широкого практического применения [1]. Применение углеродных наноматериалов в различных областях науки и техники объясняется их уникальными физико-химическими, механическими, а также сорбционными характеристиками [1, 2]. Для решения многих технологических задач применяются водные растворы ВДУМ в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Использование золь-гель технологий позволяет вводить углеродные материалы в неорганические, полимерные и композиционные материалы [3].

Перспективным методом извлечения из сточных вод взвешенных веществ является электрофлотация [5]. Научные исследования выявили ряд несомненных преимуществ электрофлотационного метода, а именно небольшой

расход электроэнергии, образование мелкодисперсных пузырьков газа, которые обладают высокой адгезионной способностью, возможность полного регулирования расхода и размера пузырьков газа при изменении токовой нагрузки.

Целью данной работы являлась оптимизация условий для эффективного электрофлотационного извлечения высокодисперсных углеродных материалов из водных растворов в присутствии ПАВ.

Материалы и методика

В работе были исследованы 2 типа ВДУМ: углеродные наночешуйки (УНЧ), и активированный уголь ОУ-Б. Исследования проводили в водных растворах ВДУМ в присутствии 3 различных типов ПАВ (анионный, катионный и неионогенный) с концентрацией от 100 до 1000 мг/л при комнатной температуре (20±2°C): анионный – NaDDS (аПАВ), катионный – Катинол (кПАВ) и неионогенный – Тритон X-100 (нПАВ). Образец УНЧ

характеризуется следующими параметрами: удельная поверхность 326 м²/г, насыпной вес 0.07 г/см³, зольность < 0.5%, химический состав, мас. %: О – 1-6, Cl < 1, Со < 5, Мо < 1, С > 90. Характеристики активированного угля ОУ-Б описаны по ГОСТу 4453-74. В качестве фоновое электролита, повышающего электропроводность использовался Na₂SO₄ концентрацией 0,5 г/л.

Определение гидродинамического радиуса частиц дисперсной фазы и электрокинетического потенциала проводили методом динамического светорассеяния на установке PHOTOCOR Compact-Z.

Анализ концентрации ВДУМ в диапазоне 1-100 мг/л проводили по адаптированной методике количественного анализа (графический по калибровочному графику) на спектрофотометре ПРОМЭКОЛАБ ПЭ-5300В. По полученному графику определяли начальную и конечные концентрации, соответствующие полученным значениям оптической плотности. Эффективность электрофлотационного извлечения ВДУМ оценивали по степени извлечения α (%), которую рассчитывали, как отношение разницы между

начальной и конечной концентрацией частиц в растворе к их начальной концентрации.

Извлечение высокодисперсных углеродных материалов из водных растворов осуществлялось в непроточном флотаторе с нерастворимыми анодами. Катод представляет собой сетку из нержавеющей стали с размером ячеек 0.5 × 0.4 мм и толщиной – 0,3 мм; аноды изготовлены из титановой пластины марки ВТ 1-0 с пленочным покрытием из оксидов кобальта и рутения, нанесенным термическим разложением смеси их солей. Лабораторная установка изготовлена из стекла с поперечным сечением 10,2 см², что соответствует рабочей поверхности анода. Высота установки 800 мм, объем раствора в установке 0,5 дм³. Питание установки осуществляется с помощью источника постоянного тока Б5-48.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе работы было изучено влияние гидродинамического радиуса R , нм и электрокинетического потенциала ζ , мВ на эффективность электрофлотационного извлечения ОУ-Б и УНЧ (таблица 1) в присутствии ПАВ различной природы и без него.

Таблица 1. Влияние природы ПАВ на степень извлечения, электрокинетический потенциал и средний гидродинамический радиус частиц ВДУМ в водных растворах.

Суспензии	без ПАВ	аПАВ		кПАВ		нПАВ	
	УНЧ	УНЧ	ОУ-Б	УНЧ	ОУ-Б	УНЧ	ОУ-Б
α , %	-	5	2	73	52	70	4
ζ , мВ	-20	-16	-34	+4	-12	-12	-23
R , нм	980	960	882	860	816	910	825

Условия эксперимента: $C(\text{ВДУМ}) = 100 \text{ мг/л}$; $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ г/л}$; $\text{pH} = 7,0$; $\tau = 30 \text{ мин.}$, $J_v = 0,2 \text{ А/л}$.

Анализ показывает, что УНЧ обладают значительно большим средним гидродинамическим радиусом частиц, а также меньшим значением ζ -потенциала во всех системах с ПАВ и без него, в результате чего степень извлечения данного материала достигает 70-73% в присутствии кПАВ и нПАВ. Активированный уголь ОУ-Б извлекается только в присутствии кПАВ на 52%. В системах с аПАВ эффективность электрофлотации не превышает 5%, т.к. пузырек водорода и частица заряжены отрицательно, и в следствие этого укрупнение флотокомплекса ВДУМ-пузырек не происходит из-за трудности контакта пузырька с поверхностью ВДУМ. Подобные эффекты наблюдаются для электрофлотации карбонатов и сульфидов цветных металлов, которые имеют высокие отрицательные значения ζ -потенциала [4].

Изучена кинетика процесса электрофлотационного извлечения УНЧ и ОУ-Б в присутствии кПАВ и аПАВ (рис. 1).

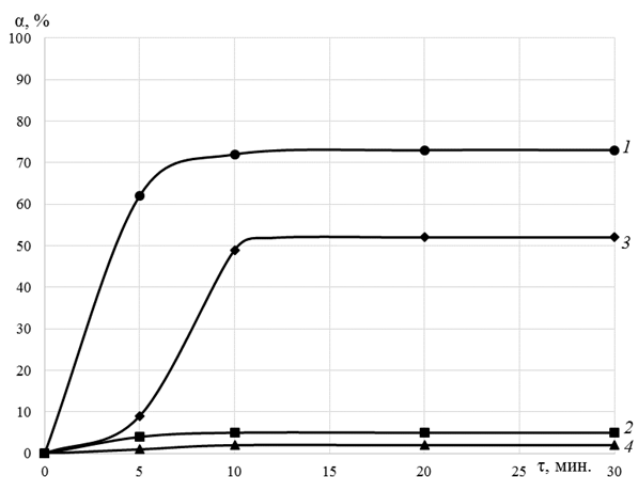


Рис. 1. Кинетическая зависимость степени извлечения ВДУМ из водных растворов в присутствии различных типов ПАВ: 1 – УНЧ-кПАВ; 2 – УНЧ-аПАВ; 3 – ОУ-Б-кПАВ; 4 – ОУ-Б-аПАВ.

Установлено, что в аПАВ подавляет процесс электрофлотации и ОУ-Б, и УНЧ (рис. 1, кривые 2, 4). С катионным ПАВ процесс электрофлотационного извлечения УНЧ протекает более эффективно – степень извлечения увеличивается до 73%. По истечению 5 минут

электрофлотационного процесса степень извлечения составляет 60%, а максимальная степень извлечения УНЧ достигается через 10 мин процесса электрофлотации. Извлечение активированного угля ОУ-Б протекает кинетически

медленнее, но максимальная степень извлечения достигается тоже через 10 мин и равна 52%.

На следующем этапе работы исследовано влияние природы флокулянтов на эффективность электрофлотационного извлечения УНЧ (таблица 2).

Таблица 2. Степень извлечения УНЧ из водного раствора в присутствии ПАВ и флокулянтов различной природы.

τ, мин.	α, %											
	аПАВ				кПАВ				нПАВ			
	без добавки	А	К	Н	без добавки	А	К	Н	без добавки	А	К	Н
5	4	63	79	29	62	66	1	63	69	5	75	29
10	5	75	79	51	72	71	2	75	70	12	84	75
20	5	75	79	72	73	75	2	81	70	16	87	87
30	5	75	79	76	73	75	2	84	70	17	87	87

Условия эксперимента: $C(\text{флок}) = 5 \text{ мг/л}$; $C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$; $C(\text{аПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ г/л}$; $J_v = 0,2 \text{ А/л}$; $\text{pH} = 7$; А – анионный М156; К – катионный Zetga 8140; Н – неионогенный М351.

Установлено, что при добавлении флокулянта в водный раствор, содержащий аПАВ, максимальная степень извлечения частиц УНЧ увеличивается до 75-79% вне зависимости от природы флокулянта. Природа флокулянта влияет лишь на кинетическую составляющую процесса, а именно при добавлении катионного флокулянта Zetga 8140 максимальная степень извлечения 79% достигается уже после 5 минут протекания процесса электрофлотации, а при внесении в раствор флокулянта неионогенной природы М351 максимальное значение 76% достигается только по истечении 20 минут электрофлотационного процесса.

Катионный флокулянт Zetga 8140 в системе УНЧ-кПАВ увеличивает отрицательное значение электрокинетического потенциала, т.е. очень сильно затормаживает процесс образования флотокомплекса «частица-пузырек» из-за чего УНЧ извлекается из водного раствора только на 2%. Неионогенный флокулянт М351 в той же системе дает положительный эффект и способствует извлечению УНЧ на 84 %.

Добавление катионного (Zetga 8140) или неионогенного (М351) флокулянта в систему УНЧ-нПАВ интенсифицирует процесс электрофлотационного извлечения УНЧ из водных растворов до 87% в течение 10 минут.

Заключение

Проведенные исследования показали, что рН среды процесса электрофлотационного извлечения высокодисперсных углеродных материалов из водных растворов не влияет на его эффективность, в отличие от выбора ПАВ. Установлено, что эффективность процесса электрофлотации зависит от размера и в большей степени от заряда частиц УНЧ и ОУ-Б в водном растворе в присутствии различных типов ПАВ. Установлено, что метод электрофлотации более эффективен для извлечения УНЧ, чем для активированного угля ОУ-Б.

Показано влияние флокулянтов различной природы на эффективность электрофлотационного извлечения УНЧ. Экспериментальные исследования показали, что введение катионного флокулянта в системы с аПАВ и нПАВ ускоряет процесс электрофлотации, сокращают время обработки до 5 минут и увеличивает степень извлечения УНЧ до 79 и 87%, соответственно. Лучшее извлечение для системы с кПАВ достигается с добавлением неионогенного флокулянта (84%).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания (проектная часть) № 10.3814.2017/ПЧ в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Раков Э. Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. № 1. – С. 27-47.
2. Милютин А.Д., Колесников А.В. Эффективное извлечение ионов La(III) и Nd(III) из водных растворов с использованием углеродных наночастиц // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. XXIX, №1. – С. 28-30.
3. Козенков О.Д., Пташкина Т.В., Косилов А.Т. Плотность и микротвердость композиционных покрытий, содержащих углеродные наноматериалы // Вестник ВГТУ. – 2015. – Т. 11. № 1. – С. 56-60.
4. Бродский В.А., Колесников В.А., Ильин В.И. Влияние физико-химических характеристик дисперсной фазы малорастворимых соединений цветных металлов на эффективность их электрофлотационного извлечения из водных растворов // Теор. основы хим. технологии. – 2015. – Т. 49. № 2. – С. 144.

УДК 661.183.2; 66.087.4

Милутина А.Д., Колесников В.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ПРИМЕРЕ УГЛЯ МАРКИ «ОУ-Б» В ПРИСУТСТВИИ КОАГУЛЯНТОВ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Милутина Алёна Дмитриевна, аспирант, ведущий инженер кафедры ТНВ и ЭП, e-mail: alenchik-1991@mail.ru;

Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедры ТНВ и ЭП.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Исследована эффективность процесса электрофлотационного извлечения активированного угля марки «ОУ-Б» из водных растворов в присутствии разных типов поверхностно-активных веществ. Показаны результаты исследований электрокинетического потенциала и размера частиц угля ОУ-Б. Изучено влияние коагулянтов и дисперсной фазы цветных металлов на электрофлотационный процесс извлечения активированного угля.

Ключевые слова: электрофлотация, ПАВ, активированный уголь, электрокинетический потенциал, гидродинамический радиус, степень извлечения, коагулянт.

A STUDY OF ELECTRO-FLOTATION EXTRACTION OF ACTIVATED CARBONS ON THE EXAMPLE OF COAL "OU-B" IN THE PRESENCE OF COAGULANTS AND SURFACTANTS

Miluytina A.D., Kolesnikov V. A.

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The effectiveness of electroflotation extraction process of activated coal «OU-B» from aqueous solutions in the presence of different types of surfactants was investigated. The results of studies of zeta potential, and particle size of coal OU-B was showed. The influence of coagulants and the dispersed phase of non-ferrous metals by electroflotation extraction process of activated carbon was studied.

Keywords: electroflotation, surfactant, activated carbon, Zeta potential, hydrodynamic radius, the degree of extraction, coagulant.

Активный уголь – старейший из обнаруженных человеком естественных адсорбентов. Впервые этот адсорбент был использован в далеких 400 годах до н. э. Его использовали для заживления язв, ран, с его помощью лечили от отравлений, применяли в очистке и для хранения воды, а в виноделии им осветляли красные вина [1].

Активный (или активированный) уголь (АУ) – это высокодисперсный углеродный материал с развитой пористой структурой, состоящий на 87-97 массовых % из углерода [2]. Активные угли получают из разнообразного углеродсодержащего сырья в некарбонизованном виде или в форме углей и коксов. Основной принцип активирования состоит в том, что углеродсодержащий материал подвергается селективной термической обработке в соответствующих условиях, в результате которой образуются многочисленные поры, щели и трещины и увеличивается площадь поверхности пор на единицу массы.

В связи со своими уникальными свойствами поверхности, активные угли интенсивно

продолжают внедряться в разных сферы науки и промышленности. Они применяются в медицинской, химической, пищевой, металлургической, нефтеперерабатывающей промышленности. Но в основном используют как сорбенты для очистки газовых выбросов, сточных вод и как носители для катализаторов. Зачастую очень сложно контролировать процесс проникновения активных углей в сточные воды, особенно такой вид АУ как порошковые с размером частиц менее 100 мкм.

Целью данной работы являлось изучение процесса электрофлотационного извлечения активированного угля на примере угля марки «ОУ-Б» из водных растворов в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и коагулянтов.

Материалы и методика

В работе был исследован и активированный уголь марки «ОУ-Б». Характеристики активированного угля ОУ-Б приведены в таблице 1 [3].

Таблица 1. Физико-химические характеристики активированного угля ОУ-Б.

Показатель	Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	Массовая доля, %			влаги
		зола общей	зола водорастворимой	соединений железа в пересчете на Fe ³⁺	
ОУ-Б	210	6	1	0,2	58

АУ исследовали в водных растворах в присутствии 3 различных типов ПАВ (анионный, катионный и неионогенный) с концентрацией 100 мг/л при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$): анионный – NaDDS (аПАВ), катионный – Катинол (кПАВ) и неионогенный – Тритон X-100 (нПАВ). В качестве фонового электролита, повышающего электропроводность использовался Na_2SO_4 концентрацией 0,5 г/л.

Определение гидродинамического радиуса и электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы проводили методом динамического светорассеяния на установке PHOTOCOR Compact-Z.

Лабораторные исследования процесса электрофлотационного извлечения частиц ОУ-Б проводили в непроточном электрофлотаторе с нерастворимым анодом (рис.1). Электрофлотатор состоит из стеклянной колонны (1) с вентилем (2) и электродного блока (3), который подключен к источнику постоянного тока (7). Электродный блок включает нерастворимый анод (4), выполненный из ОРТА (титановая основа с пленочным покрытием из оксидов кобальта и рутения, нанесенным термическим разложением смеси их солей) и катод (5), выполненный из сетки нержавеющей стали с размером ячеек 0.5×0.4 мм, толщина проволоки 0.3 мм).

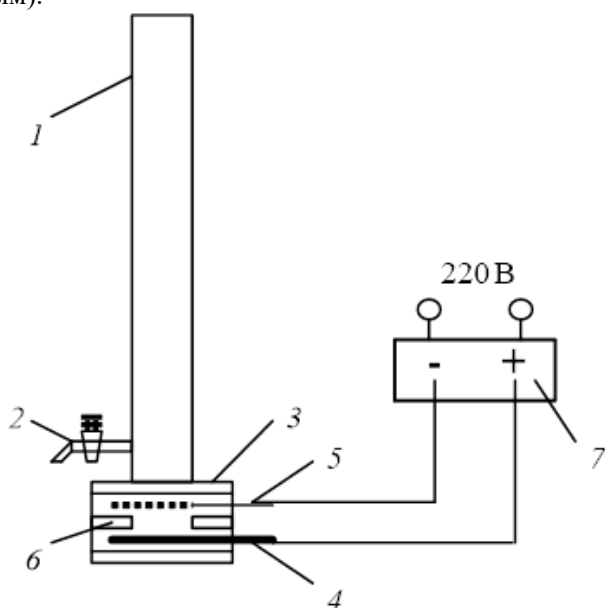


Рис. 1. Схема лабораторной электрофлотационной установки периодического действия: 1 – колонна электрофлотатора; 2 – вентиль; 3 – электродный блок; 4 – анод; 5 – катод; 6 – резиновая прокладка; 7 – источник постоянного тока.

Образующиеся в процессе электрофлотации пузырьки водорода и кислорода, поднимаясь к поверхности обрабатываемого раствора, соединяются с частицами ОУ-Б с образованием флотокомплексов «частица – пузырёк

электролитического газа». Плотность флотокомплексов меньше плотности воды, что обуславливает их подъем на поверхность обрабатываемого раствора и последующее образование пенного слоя (флотошлама), состоящего из газовых пузырьков, воды и частиц углеродного материала.

В процессе электрофлотации через каждые 5 мин осуществлялся отбор проб с целью определения остаточной концентрации ОУ-Б в водном растворе. Концентрация ОУ-Б определялась по адаптированной методике с использованием спектрофотометра ПРОМЭКОЛАБ ПЭ-5300В. Степень извлечения ОУ-Б α , % рассчитывали по формуле (1):

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{исх}}} * 100\%, (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{кон}}$ – начальная и конечная концентрация активированного угля, мг/л.

Результаты и их обсуждение

Влияние гидродинамического радиуса R , нм и электрокинетического потенциала ζ , мВ на эффективность электрофлотационного извлечения ОУ-Б и УНЧ (таблица 1) в присутствии ПАВ различной природы и без него.

Таблица 1. Влияние природы ПАВ на степень извлечения, электрокинетический потенциал и средний гидродинамический радиус частиц ОУ-Б в водных растворах.

Суспензии	аПАВ	кПАВ	нПАВ
α , %	2	52	4
ζ , мВ	-34	-12	-23
R , нм	882	816	825

Условия эксперимента: $C(\text{ОУ-Б}) = 100$ мг/л; $C(\text{ПАВ}) = 100$ мг/л; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,5$ г/л; $\text{pH} = 7,0$; $\tau = 30$ мин., $J_v = 0,2$ А/л.

По результатам таблицы 1 видно, что средний гидродинамическим радиус частиц ОУ-Б варьируется в диапазоне 810-890 нм. При этом видна закономерность, что чем меньше размер частицы, тем больше значение электрокинетического потенциала, и, следовательно, процесс электрофлотации протекает эффективнее. Максимальная степень извлечения ОУ-Б 52% достигается в водном растворе с катионным ПАВ.

Изучена кинетика процесса электрофлотационного извлечения ОУ-Б из водного раствора в присутствии различных типов ПАВ и коагулянтов (таблица 2).

Таблица 2. Степень извлечения ОУ-Б из водного раствора в присутствии различных типов ПАВ и коагулянтов.

τ , мин.	α , %								
	аПАВ			кПАВ			нПАВ		
	без добавки	Fe^{3+}	Al^{3+}	без добавки	Fe^{3+}	Al^{3+}	без добавки	Fe^{3+}	Al^{3+}
5	1	15	22	9	71	14	2	58	21
10	2	18	25	50	98	43	4	77	27
20	2	19	35	52	98	59	4	92	68
30	2	20	36	52	98	81	4	97	86

Условия эксперимента: $C(\text{Me}^{3+}) = 10 \text{ мг/л}$; $C(\text{ОУ-Б}) = 100 \text{ мг/л}$; $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$; $J_v = 0,2 \text{ А/л}$; $\text{pH} = 7$.

Данные таблицы 2 показывают, что при добавлении коагулянтов эффективность процесса электрофлотационного процесса значительно возрастает. В присутствии ионов алюминия (III) с кПАВ и нПАВ процесс электрофлотационного извлечения частиц ОУ-Б протекает не так эффективно, как с ионами Fe^{3+} , однако величина степени извлечения увеличивается на 30% (для кПАВ) и на 82% (для нПАВ) по сравнению с результатами электрофлотации без добавления коагулянтов. Степень извлечения частиц ОУ-Б в водных растворах катионного или неионогенного ПАВ в присутствии ионов железа (III) извлекаются на 98 и 97% соответственно. При этом в растворе с кПАВ степень извлечения ОУ-Б достигает максимума уже через 5 минут электрофлотации.

В присутствии ПАВ анионной природы частицы ОУ-Б практически не извлекаются методом электрофлотации. В присутствии ионов железа (III) и алюминия (III) в растворе не происходит образования труднорастворимых осадков $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ вследствие перехода ионов металлов в растворимые комплексы Ме-аПАВ.

Заключение

Таким образом, были проведены исследования по изучению влияния коллоидно-химических характеристик частиц активированного угля ОУ-Б на процесс электрофлотационного извлечения этих частиц. Результаты показали, что эффективно ОУ-Б извлекается в водном растворе катионного ПАВ, электрокинетический потенциал которого больше, чем в растворах других типов ПАВ.

Установлено, что метод электрофлотационного извлечения наиболее эффективен в присутствии

коагулянтов. Добавление в раствор ионов трехвалентных металлов интенсифицирует процесс электрофлотационного извлечения частиц ОУ-Б до 97-98% (для железа(III)) и до 81-86% (для алюминия (III)) в присутствии катионного и неионогенного ПАВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания (проектная часть) № 10.3814.2017/ПЧ в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Мухин В.М. Производство и примененик углеродных адсорбентов: учеб. пособие / Мухин В.М., Клушин В.Н. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.
2. Промышленный катализ в лекциях № 7 / Под ред. А.С. Носкова. – М.: Калвис, 2007. – 128 с.
3. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог / Под общ. ред. Мухина В.М. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. – 280 с.
4. Бродский В.А., Колесников В.А., Ильин В.И. Влияние физико-химических характеристик дисперсной фазы малорастворимых соединений цветных металлов на эффективность их электрофлотационного извлечения из водных растворов // Теор. основы хим. технологии. – 2015. – Т. 49. № 2. – С. 144.

УДК 541.135:661.183.2:612.111

Санкова А.О., Царькова Т.Г., Горончаровская И.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕМОСОВМЕСТИМОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ МАРКИ АГ-3

Санкова Ангелина Олеговна, студентка 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Царькова Татьяна Григорьевна, к.х.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Горончаровская Ирина Викторовна, научный сотрудник лаборатории клеточных и физико-химических медицинских технологий, e-mail: goririna22@gmail.com;

ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», Москва, Россия
129090, Москва, Б. Сухаревская площадь, д.3

Поиск материалов, обладающих высокой адсорбционной активностью для выведения из организма токсическим веществ с помощью метода гемосорбции и путей увеличения их гемосовместимости является важным направлением в медицине. В настоящей работе исследовано взаимодействие эритроцитов с электрохимически модифицированным до различных потенциалов активированным углем марки АГ-3. Установлено, что в широком диапазоне потенциалов модифицированный уголь АГ-3 обладает гемолитической активностью по отношению к эритроцитам. Сделан вывод о том, что для применения угля АГ-3 в качестве гемосорбента необходимо дополнительное модифицирование его поверхности.

Ключевые слова: активированный уголь, электрохимическая модификация, эритроциты, гемосорбция, гемосовместимость.

STUDY OF HEMOCOMPABILITY OF ELECTROCHEMICALLY MODIFIED ACTIVATED CARBON AG-3

Sankova A.O., Tsar'kova T.G., Goroncharovskaya I.V.*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*N.V. Sklifosovsky Research Institute of Emergency Medicine, Moscow, Russia

Searching of materials with high sorption activity for blood detoxication by hemoperfusion technique and the paths of its modification to improve their hemocompatibility is the important medical direction. In this paper the interaction of erythrocytes with electrochemically modified activated carbon AG-3 was investigated. It was obtained that the modified activated carbon AG-3 has a hemolytic activity to erythrocytes in wide region of open circuit potential values. It was concluded that activated carbon AG-3 needs additional surface modification to use it as a hemosorbent.

Keywords: activated carbon, electrochemical modification, erythrocytes, hemosorption, hemocompatibility.

В настоящее время экстракорпоральные методы очистки организма от токсинов различного происхождения являются неотъемлемой частью интенсивной терапии. Наибольшим суммарным детоксикационным эффектом обладают такие методы как гемосорбция, гемодиализ, плазмаферез и гемофильтрация. Среди указанных методов гемосорбция занимает особое место, поскольку этот метод обладает такими преимуществами как возможность эффективного удаления широкого спектра токсических соединений различного молекулярного размера за счет высокой сорбционной активности используемых сорбентов, простота контура и отсутствие необходимости использования дорогостоящей аппаратуры. Гемосорбцию применяют в случае острых интоксикаций, в терапии больных с диффузными заболеваниями соединительной ткани, при лечении

эндотоксикозов на почве развития септических состояний, при бактериальных инфекциях и др. [1]. Суть метода гемосорбции заключается в пропускании крови пациента через колонку, заполненную сорбентом с последующим ее возвращением в вену пациента.

В качестве сорбентов для проведения процедуры гемосорбции могут быть использованы материалы натурального и синтетического происхождения, например, активированные угли, алюмосиликаты, полимеры и ионообменные смолы. Наиболее широко используемыми сорбентами в медицинской практике являются активированные угли, поскольку они обладают рядом преимуществ по сравнению с другими сорбентами, такими как высокая сорбционная активность по отношению к различным классам токсических веществ, невысокая стоимость и промышленный масштаб их производства [2].

Основным недостатком углеродных сорбентов является их неселективность и возможность травмирования клеток крови. Таким образом, вопрос о поиске путей придания углеродным сорбентам свойства гемосовместимости и селективности при сохранении высокой адсорбционной активности является весьма важным. На рис.1 представлена схема гемосорбционного контура.

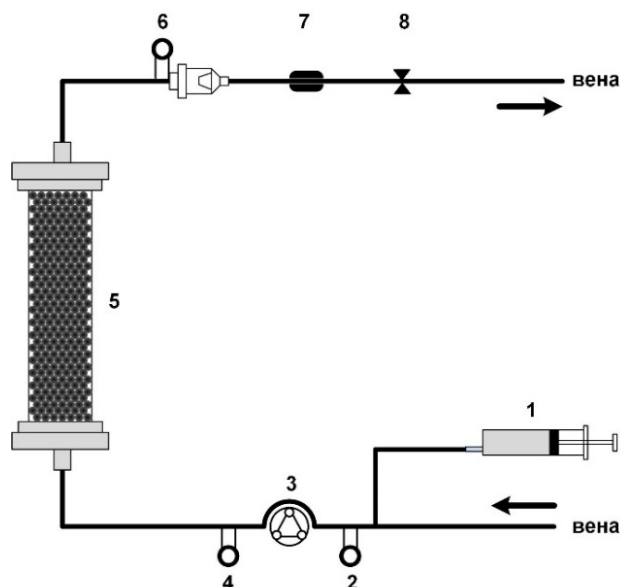


Рис. 1. Схема гемосорбционного контура: 1- устройство ввода антикоагулянта, 2,4,6- манометры, 3- насос, 5- колонка с гемосорбентом, 7- датчик воздуха, 8- магнитный клапан

Одним из возможных путей повышения гемосовместимости и селективности углеродных сорбентов является изменение их физико-химических свойств с помощью электрохимического модифицирования их поверхности [3]. Этот метод позволяет управлять составом поверхностных групп на поверхности активированного угля и их гидрофильно-гидрофобными свойствами, а значит, придавать им новые сорбционные свойства. Ранее было показано [3,4], что травмирующая способность активированных углей по отношению к клеткам крови зависит от величины их стационарного потенциала. Это следует из того, что электропроводный уголь-сорбент можно рассматривать как электрод, при погружении которого в биологическую среду, содержащую растворы электролитов, на границе раздела фаз уголь-сорбент/биологическая среда происходит формирование двойного электрического слоя. Так, была определена область потенциалов активированных углей в диапазоне от -150 мВ до 50 мВ (нас.х.с.э.), при которых не происходило травмирования форменных элементов крови вследствие их контакта с углями.

Для исследования был выбран активированный уголь марки АГ-3, поскольку он производится промышленно и достаточно дешев и может являться потенциальным сорбентом для удаления токсических веществ из организма. Однако известно

также, что немодифицированный уголь АГ-3 является достаточно агрессивным по отношению к клеткам крови.

Целью настоящей работы является исследование гемосовместимости электрохимически модифицированного угля марки АГ-3.

В работе был использован обеззолённый активированный уголь марки АГ-3, обработанный 10% HCl и прокаленный при температуре 1100°C. Электрохимическое модифицирование активированного угля проводили путем катодной и анодной обработки в проточном электролизере объемом 50 мл в растворе 0,15M NaCl (физиологический раствор) с помощью источника тока MASTECH HY 3005-2. Измерение величин потенциалов углей при разомкнутой цепи проводили в специальной электрохимической ячейке представленной на рис. 2 по методу [5].

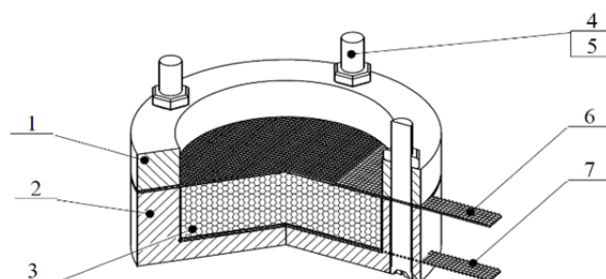


Рис. 2 Электрохимическая ячейка для измерения потенциалов углей при разомкнутой цепи: 1-крышка, 2- корпус, 3- камера, 4,5-болты, 6,7-токоподводы

В результате модифицирования были получены образцы углей с величинами потенциалов при разомкнутой цепи от -530 мВ до 820 мВ. Полученные образцы модифицированных углей отмывали физиологическим раствором до pH=7,2-7,4. Во всех измерениях в качестве электрода сравнения выступал насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения.

В качестве биологического объекта исследования выступала эритроцитная масса, полученная из цельной крови практически здоровых доноров. Перед исследованием эритроцитную массу подвергали трехкратному отмыванию физиологическим раствором от стабилизатора с помощью центрифугирования при 1500g в течение 10 минут в центрифуге Allegra X13R. Полученную суспензию разбавляли физиологическим раствором в 2 раза по объему до концентрации клеток $\sim 4 \cdot 10^{12}$ кл/л, что соответствует средней концентрации эритроцитов в крови. Гемосовместимость модифицированных образцов активированного угля марки АГ-3 оценивалась по степени гемолиза эритроцитов после контакта с указанными образцами.

Исследование взаимодействия активированного угля с суспензией эритроцитов проводили в 5 мл суспензии, приведенной в контакт с образцом модифицированного угля в соотношении 1:10 по объему в течение 30 минут при перемешивании. После этого суспензию отделяли от активированного угля, центрифугировали и

исследовали ее на содержание в ней свободного гемоглобина по методике [6] с помощью спектрофотометра Beckman Coulter DU 800. График зависимости изменения содержания свободного гемоглобина в суспензии эритроцитов после контакта с модифицированным активированным углем АГ-3 от стационарного потенциала угля приведен на рис. 3.

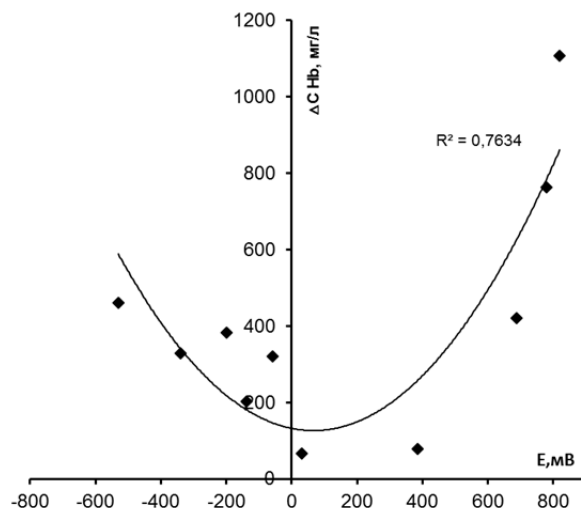


Рис.3 График зависимости изменения концентрации свободного гемоглобина после контакта с модифицированным активированным углем АГ-3 от величины его потенциала

Как можно видеть из представленных данных на рис.3, при взаимодействии эритроцитов с электрохимически модифицированным углем АГ-3 во всем диапазоне потенциалов наблюдалось разрушение эритроцитов, о чем свидетельствует увеличение концентрации свободного гемоглобина после контакта клеток с исследуемыми образцами угля. В то же время, при контакте эритроцитов с углем, модифицированным до потенциалов в диапазоне от 0 мВ до 400 мВ прибыль свободного гемоглобина минимальна – до 80 мг/л (в норме содержание свободного гемоглобина в крови не должно превышать 220 мг/л). Однако при

патологических состояниях, когда показано проведение процедуры гемосорбции, уровень гемолиза у пациента может превышать физиологическое значение и взаимодействие крови с таким углем может увеличить степень гемолиза. Таким образом, изменяя потенциал угля с помощью электрохимического модифицирования, можно увеличивать его гемосовместимость, однако на взаимодействие угля с клетками крови помимо потенциала влияет и его природа. Поэтому для возможности применения активированного угля АГ-3 в медицинской практике необходимо дополнительное модифицирование его поверхности с целью увеличения его гемосовместимости.

Список литературы

1. Лопухин Ю.М. Гемосорбция / Ю.М. Лопухин, М.Н. Молоденков. — М.: Медицина, 1978. — 302 с.
2. Пьянова Л.Г. Углеродные сорбенты в медицине и протеомике // Химия в интересах устойчивого развития. — 2011. - №19. — С. 113-122.
3. Goldin M.M., Volkov A.G., Goldfarb Y.S. [et al.] Electrochemical Aspects of Hemosorption // J. Electrochem. Soc. - 2006. - V. 153. - P. J91-J99.
4. Тарасевич М.Р., Гольдин М.М., Лужников Е.А. и др. Электрохимически управляемая гемосорбция // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Электрохимия. - 1990. - Т. 31. - С. 127-150.
5. Goldin M.M., Kolesnikov V.A., M.S. Khubutiya [et al.] Open Circuit Potential Shifts of Activated Carbon in Aqueous Solutions During Chemical and Adsorption Interactions // J. Appl. Electrochem. — 2008. — V. 38. — № 10. — P. 1369-1374.
6. Harboe M. A Method for Determination of Hemoglobin in Plasma by Near-Ultraviolet Spectrophotometry // Scand. J. Clin. Lab. Invest. - 1959. - V. 11 - P. 66-70.

УДК66.087.4:661.185.1

Гайдукова А.М., Ачкасов М.Г., Колесников А.В.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ДОИЗВЛЕЧЕНИЯ КАРБОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Гайдукова Анастасия Михайловна к.т.н., научный сотрудник кафедры технология неорганических веществ и электрохимических процессов, e-mail: gaydukova.nastya@gmail.com

Ачкасов Михаил Геннадьевич магистр факультета естественных наук, инженер 1 категории технопарка «Экохимбизнес-2000+»

Колесников Артем Владимирович к.т.н., с.н.с. технопарка «Экохимбизнес 2000+»
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В результате проведенной работы показана возможность использования электрофлотационного метода для извлечения остаточного содержания карбонатов редкоземельных металлов из водных растворов. Установлено, что введение в раствор 5 мг/л СептаПАВ ХСВ.50 позволяет повысить степень извлечения малорастворимых соединений металлов до 94 – 96 % после 30 мин обработки.

Ключевые слова: электрофлотация, карбонаты редкоземельных металлов, ПАВ

APPLICATION OF ELECTROFLOTATION TECHNOLOGY FOR EXTRACTION OF CARBONATES OF RARE-EARTH METALS FROM WATER SOLUTIONS

Gaydukova A.M., Achkasov M.G., Kolesnikov A.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

As a result of this work, the possibility of using the electroflotation method for extracting the residual content of rare earth carbonates from aqueous solutions has been demonstrated. It has been established that the introduction of 5 mg/l of Septapav XCB.50 into the solution makes it possible to increase the recovery of slightly soluble metal compounds to 94 - 96% after 30 minutes of treatment.

Keywords: electroflotation, rare earth metal carbonates, surfactants

Редкоземельные металлы (РЗМ) играют важную роль в современном обществе. РЗМ используют при производстве высокоэнергетических постоянных магнитов, современных конструкционных материалов, оптики и стекла, а также в радиоэлектронике, атомной технике, машиностроении, химической, нефтехимической и стекольной промышленности [1, 2].

Добыча и переработка металлических руд сопровождается образованием большого количества отходов, в том числе водных растворов, содержащих редкие металлы в значительных количествах. Поэтому создание и реконструкция существующих технологий получения редкоземельной продукции с наиболее полным выходом ценных компонентов является актуальной задачей.

Существующая технология получения редкоземельной продукции на ОАО «Соликамский магниевый завод» включает хлорную технологию переработки лопарита, которая является более простой с технологической точки зрения и обеспечивает извлечение 93 – 94 % ниобия и 86 – 88 % тантала в технические оксиды, извлечение 95,5 – 96 % редкоземельных элементов (РЗЭ) в плав хлоридов [3]. Полученный раствор хлоридов редкоземельных металлов (РЗМ) направляется на осаждение РЗМ в виде карбонатов. Процесс образования карбонатов РЗМ основан на

взаимодействии хлоридов РЗМ с карбонатом натрия при непрерывной подаче газообразного CO_2 для исключения образования гидроксидов металлов. Полученные карбонаты фильтруют. Образовавшийся фильтрат для доизвлечения карбонатов РЗМ направляют на контрольную фильтрацию. Перед получением товарной продукции карбонаты РЗМ трижды промывают подогретой водой через промежуточную фильтрацию для удаления остатков хлоридов Na, Ca, Sr а также хлоридов РЗМ. С целью повышения эффективности доизвлечения из водных растворов карбонатов РЗМ, а также для сокращения последующих стадий промывки процесс фильтрации можно заменить на электрофлотационный метод.

В работе исследован процесс электрофлотационного извлечения карбонатов редкоземельных металлов из модельных растворов. Экспериментальные исследования проводили с использованием концентрата РЗМ, полученного на предприятии ОАО «Соликамский магниевый завод» (таблица 1).

Модельные растворы готовили разбавлением концентрата в 1000 раз. Для образования малорастворимых карбонатов металлов в раствор вводили 1 г/л Na_2CO_3 . Для приближения к реальным условиям модельный раствор содержал 1 г/л NaCl.

Таблица 1. Состав раствора

Элемент	Концентрат ОАО «СМЗ», г/л	Модельный раствор мг/л
Ce	146,0	137
La	80,2	77
Nd	41,8	34
Pr	15,5	15
Sm	3,0	3

Извлечение карбонатов редкоземельных металлов из водных растворов осуществлялось в непроточном электрофлотаторе с нерастворимыми металл-оксидными анодами. Экспериментальные исследования проводили в интервале pH 5 - 9. Эффективность электрофлотационного процесса извлечения карбонатов металлов из раствора оценивали по степени извлечения α (%), которую рассчитывали как отношение разницы между исходным и конечным содержанием каждого металла в растворе к исходному содержанию (суммарно в дисперсной и ионной формах):

$$\alpha = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{C_{исх}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $C_{исх}$ – начальная концентрация ионов металла в растворе, мг/л;

$C_{кон}$ – конечная концентрация ионов металла в растворе, мг/л.

Массовую концентрацию металлов определяли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой TermoScientific XSERIESII. Измерения были проведены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

Основным критерием, которым руководствуются при выборе pH среды для проведения процесса электрофлотационной очистки, является минимальная растворимость образующихся частиц дисперсной фазы, что, очевидно, способствует максимально полному извлечению ионов металлов из сточных вод.

На первом этапе работы изучено влияние pH на растворимость образованных соединений исследуемых редкоземельных металлов (таблица 2).

Таблица 2. Зависимость остаточной концентрации ионов металлов в фильтрате от pH среды

pH	Остаточная концентрация, мг/л				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm
5	75,4	18,5	6	16,7	1,2
7	9,6	1,5	0,8	1,7	0,1
9	4,1	1,5	0,3	0,7	0,03

Условия эксперимента: $C(\text{NaCl}) = 1 \text{ г/л}$; $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \text{ г/л}$

Установлено, что с ростом pH среды остаточная концентрация ионов редкоземельных металлов в растворе уменьшается. При значении pH = 9 более 98 % ионов металлов находится в растворе в виде малорастворимых соединений. Дальнейшие исследования проводили при значении pH = 9.

В таблице 3 представлены экспериментальные данные зависимости степени извлечения малорастворимых соединений металлов от продолжительности обработки.

Из представленных данных видно, что степень извлечения малорастворимых соединений металлов не превышает 6 % для La, 10 % для Ce, 4 % для Pr и Nd, 22 % для Sm.

После электрофлотационной обработки раствор направляли на фильтрацию. Представленные данные свидетельствуют о наличии малорастворимых частиц металлов, однако электрофлотационным методом данные частицы не извлекаются. Поэтому далее были проведены исследования по влиянию добавок (флокулянты, ПАВ) на эффективность электрофлотационного процесса извлечения частиц.

Влияние катионного флокулянта С-494 на степень извлечения малорастворимых соединений металлов представлено в таблице 4.

Следует отметить, что в присутствии флокулянта С-494 степень извлечения малорастворимых соединений возрастает незначительно ($\alpha(\text{La}) = 40 \%$, $\alpha(\text{Ce}) = 38 \%$, $\alpha(\text{Pr}) = 40 \%$, $\alpha(\text{Nd}) = 27 \%$, $\alpha(\text{Sm}) = 41 \%$ при $\tau = 5 \text{ мин}$). Установлено, что с увеличением продолжительности обработки α падает, максимальное значение α наблюдается после 5 минут от начала процесса. Можно предположить, что с увеличением продолжительности обработки происходит разрушение пенного слоя.

В таблице 5 представлены экспериментальные данные влияния ПАВ на степень извлечения малорастворимых соединений металлов в процессе электрофлотационной обработки.

Таблица 3. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металлов от продолжительности обработки

Продолжительность обработки, τ мин	Степень извлечения, α , %				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm
5	6	4	3	2	20
10	3	8	1	1	11
20	3	10	2	2	11
30	4	9	4	4	22
30+Ф	97	98	98	98	99

Условия эксперимента: pH=9; $C(\text{NaCl}) = 1 \text{ г/л}$; $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \text{ г/л}$; $J_v = 0,4 \text{ А/л}$;

30 + Ф – фильтрация после 30 мин электрофлотационной обработки

Таблица 4. Влияние катионного флокулянта С-494 на степень извлечения малорастворимых соединений металлов

Продолжительность обработки, т мин	Степень извлечения, α, %				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm
5	40	38	40	27	41
10	24	24	25	25	42
20	18	20	20	20	25
30	1	8	3	2	2
30 + Ф	89	94	90	89	92

Условия эксперимента: pH=9; C(NaCl) = 1 г/л; C(Na₂CO₃) = 1 г/л; C(С-494) = 5 мг/л; Jv = 0,4 А/л;

30 + Ф – фильтрация после 30 мин электрофлотационной обработки

Таблица 5. Влияние ПАВ на степень извлечения малорастворимых соединений металлов

Продолжительность обработки, т мин	Степень извлечения, α, %				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm
5	90	90	91	89	92
10	93	92	92	92	95
20	93	93	93	93	95
30	94	93	93	94	96
30+Ф	97	95	96	97	98

Условия эксперимента: pH=9; C(NaCl) = 1 г/л; C(Na₂CO₃) = 1 г/л; C(СептаПАВ ХСВ.50) = 5 мг/л; Jv = 0,4 А/л;

30 + Ф – фильтрация после 30 мин электрофлотационной обработки

Установлено, что введение в раствор 5 мг/л СептаПАВ ХСВ.50 позволяет повысить степень извлечения малорастворимых соединений металлов до 94 – 96 % при τ = 30 мин. Следует также отметить, что с увеличением продолжительности обработки, степень извлечения малорастворимых соединений металлов растет и достигает максимального значения после 30 мин от начала процесса.

Таким образом, проведенные исследования показывают эффективность и перспективность использования электрофлотационного метода для извлечения из водных растворов малорастворимых соединений редкоземельных металлов. При введении в раствор 5 мг/л СептаПАВ ХСВ.50 степень извлечения соединений редкоземельных металлов выше 90 % уже после 5 минут от начала процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Проектной части Госзадания № 10.3814.2017/ПЧ.

Список литературы

1. Постолатьева А., Твердов А., Жура А. Редкоземельные месторождения – особенности, сложности и перспективы. // «Золото и технологии» - март 2013. - №1(19) – С. 32-36.
2. Колобов Г.А., Елютин А.В. Новые технологии извлечения редких металлов из вторичного сырья [Электронный ресурс] URL:http://www.zgia.zp.ua/gazeta/M_28_12.pdf (дата обращения: 13.02.2017).
3. Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов / А.Н. Зеликман, О.Е. Крейн, Г.В. Самсонов. - 3-е изд., перераб. и доп. - М. : Металлургия, 1978. - 560 с.

УДК 541.135

Тураев Д.Ю.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ НЕРАСТВОРИМЫХ АНОДОВ ИЗ ДИОКСИДА СВИНЦА НА ТИТАНОВОЙ ОСНОВЕ ПРИ ОЧИСТКЕ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ВАНН УЛАВЛИВАНИЯ ПОСЛЕ ВАНН НИКЕЛИРОВАНИЯ И ВАНН МЕДНЕНИЯ

Тураев Дмитрий Юрьевич, н.с., к.т.н. докторант, кафедра ТЭП, e-mail: membr_electr@mail.ru
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Приведены результаты эксплуатации нерастворимого анода на титановой основе с рабочим слоем из диоксида свинца на примере электрохимической очистки электролизом производственной ванны улавливания №1 после ванны никелирования №1 и ванны улавливания №1 после ванны меднения №1 от катионов никеля и меди соответственно. В процессе очистки промывной воды от катионов никеля концентрация ионов никеля не превышала 2,0 г/л. Присутствие в промывной воде ванны улавливания хлорид-ионов в концентрации 0,08-0,26 г/л при pH от 1,95 до 2,75 отрицательно не влияло на работу нерастворимых анодов. В процессе очистки промывной воды от катионов никеля через нерастворимый анод за суммарное время непрерывного электролиза равное 2850 ч было пропущено 69000 Ач. Аналогичные исследования были проведены при очистке промывной воды в ванне улавливания №1 после ванны меднения №1 от катионов меди. Концентрация ионов меди находилась в пределах от 0,10 до 0,5 г/л. Хлорид-ионы в концентрации 0,05-0,1 г/л не влияют на работу нерастворимого анода в присутствии серной кислоты в концентрации 9,0 г/л. За время наблюдений равном 4 месяцам через нерастворимый анод было пропущено 3350 Ач. Отсутствие заметных повреждений, а также отклонений в режимах электролиза при очистке промывных вод в соответствующих ваннах улавливания от катионов никеля и меди, указывают на высокую электротехническую стабильность составных частей электродов (нерастворимых анодов) и всей конструкции нерастворимых анодов в целом.

Ключевые слова: ванна улавливания, ионы никеля, меди, диоксид свинца на титане, электрохимическая стойкость, электрохимический метод обезвреживания, нерастворимый анод.

RESEARCH OF ELECTROCHEMICAL FIRMNESS OF INSOLUBLE ANODES FROM LEAD DIOXIDE ON THE TITANIC BASIS AT CLEARING BY ELECTROLYSIS OF INDUSTRIAL BATHS OF CATCHING AFTER NICKEL PLATING AND BATH COPPER PLATING BATHS

Turaev Dmitry Jurevich, scientist, candidate of science, doctoral candidate, chair TEP, e-mail: membr_electr@mail.ru
Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
125480, Moscow, street of Heroes Panfilovtsev, b. 20

Results of operation of the insoluble anode on a titanium basis with working bed from lead dioxide on an example of electrochemical purification by electrolysis of an industrial bath of catching №1 after a bath of nickel plating №1 and baths of catching №1 after a bath of coppering №1 from nickel and copper cations accordingly are resulted. In the course of purification of washing water from cations of nickel ion density of nickel did not exceed 2,0 g/l. Presence at washing water of a bath of catching of chlorides-ions at concentration 0,08-0,26 g/l at pH from 1,95 to 2,75 negatively did not influence work of insoluble anodes. In the course of purification of washing water from nickel cations through the insoluble anode for total time of continuous electrolysis equal 2850 h it has been passed 69000Ahr. Similar researches have been made at washing water purification in a bath of catching №1 after a bath of coppering №1 from copper cations. Ion density of copper was in limits from 0,10 to 0,5 g/l. Chlorides-ions in concentration 0,05-0,1 g/l do not influence work of the insoluble anode in the presence of sulfuric acid in concentration 9,0 g/l. During supervision to equal 4 months through the insoluble anode it has been passed 3350 Ahr. Absence of appreciable damages, and also deviations in electrolysis modes at purification of washing waters in corresponding baths of catching from nickel and copper cations, specify in high electrotechnical stability of components of electrodes (insoluble anodes) and all design of insoluble anodes as a whole.

Keywords: a catching bath, ions of nickel, copper, lead dioxide on the titan, electrochemical firmness, an electrochemical method of neutralisation, the insoluble anode.

При использовании простых электролитов никелирования и меднения образуются токсичные жидкие отходы: промывная вода, содержащая ионы тяжелых металлов - никеля и меди. Для снижения

поступления ионов тяжелых металлов в сточные воды их можно удалять из промывной воды ванны улавливания электролизом с нерастворимым анодом. Раствор в ванне улавливания после ванны

никелирования или меднения представляет собой сернокислый раствор, содержащий хлорид-ионы. Для длительной работы в качестве нерастворимого анода в такой среде не могут быть использованы графит и ОРТА. Свинец, покрытый слоем из диоксида свинца, имеет резко ограниченный срок службы в присутствии хлорид-ионов. Концентрация хлорид-ионов в ванне улавливания после ванны меднения мала, однако, в технологическую ванну меднения часто вводят органические добавки, которые могут отрицательно влиять на работу свинцового анода. Возможно использование нерастворимого платинированного анода для очистки промывной воды ванны улавливания после операции меднения, однако, его применению мешает его высокая цена. Нерастворимые аноды из платинированного титана или ниобия оказались малопригодны при очистке промывной воды ванны улавливания после ванны никелирования из-за

полного растворения рабочего покрытия из платины. Эти аноды в данных условиях имеют весьма ограниченный, до 6 месяцев, срок службы, рис. 1, в течение которого теряется до 90% рабочей поверхности из платины.

Указанных выше недостатков лишен нерастворимый анод из титановой подложки с нанесенным на нее активным слоем из армированного диоксида свинца, изготовленный согласно патенту [1]. Нерастворимые аноды из титана с рабочим слоем из диоксида свинца были использованы для очистки электролизом промывных вод в ваннах улавливания №1, 2, 3 после никелирования из сульфатно-хлоридного электролита в ваннах №1, 2, 3 и в ванне улавливания №1 после меднения из сернокислого электролита в ванне №1, рис. 2. Материал катода - нержавеющая сталь или титан.

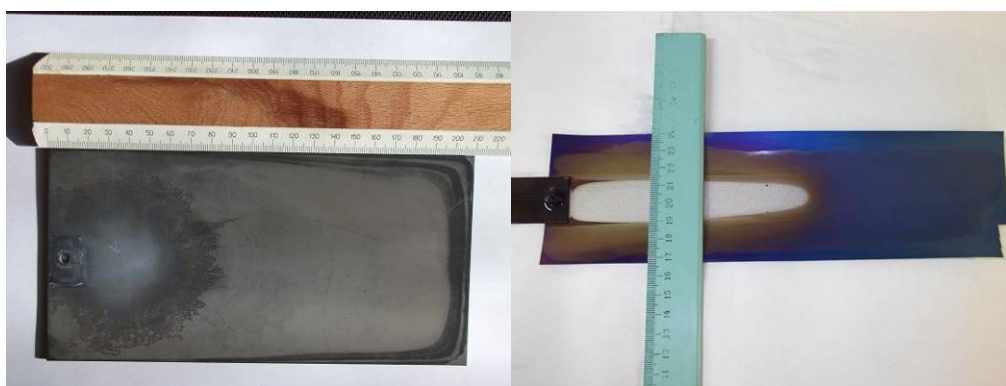


Рис. 1 Нерастворимый анод после эксплуатации в ванне улавливания после ванны никелирования из платинированного титана через 6 месяцев (слева) и из платинированного ниобия через 7 месяцев (справа).

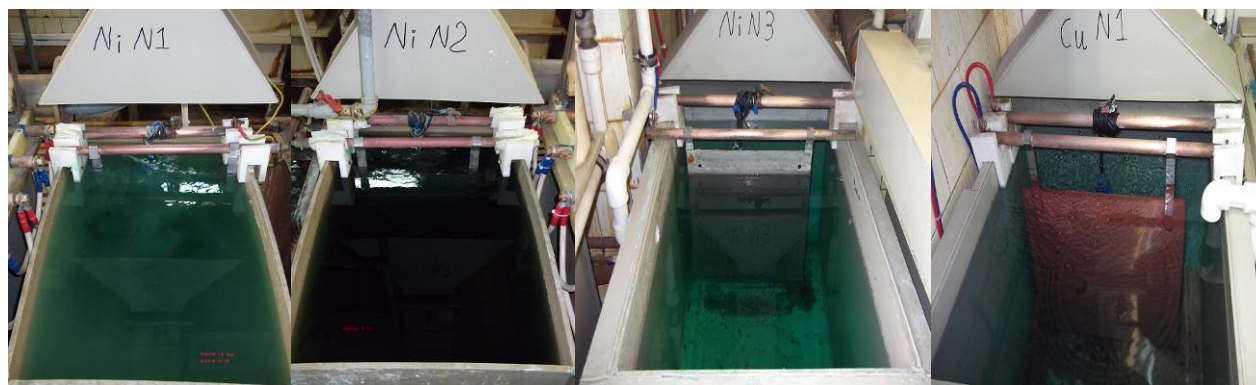


Рис. 2 (слева-направо). Фото установок по очистке промывной воды в ваннах улавливания № 1, 2, 3 после соответствующих ванны никелирования № 1, 2, 3 и в ванне улавливания № 1 после ванны меднения № 1 электролизом с нерастворимым анодом из титана с рабочим слоем из диоксида свинца.

На рис. 3. приведен процесс очистки ванны улавливания №1 после ванны никелирования №1 от катионов никеля. Электрические режимы электролиза (сила тока и напряжение) в зависимости от времени не выходили за установленный диапазон значений, рис. 3 (слева), а зависимости количества электричества от времени имели линейный характер, рис. 3 (в центре), что подтверждает электрическую стабильность как составных частей, так и всего нерастворимого анода в целом. Изменение

концентрации ионов никеля, свинца, титана, хлорид-ионов и pH раствора в зависимости от удельного количества пропущенного электричества показаны на рис. 3 (справа). Измерения концентрации ионов тяжелых металлов выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева методом атомно-абсорбционной спектроскопии и методом индуктивно связанной плазмы с масс-спектрометром.

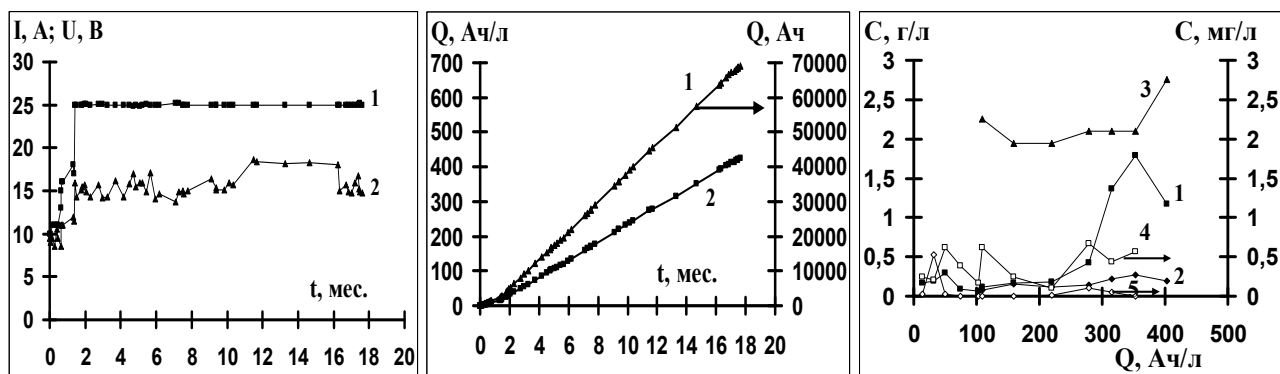


Рис. 3 Очистка промывной воды в ванне улавливания №1 после ванны никелирования №1. Зависимость режима электролиза от времени: 1 – I, А, 2 – U, В (слева); зависимость количества пропущенного электричества от времени: 1 – Q, Ач, 2 – Q, Ач/л (в центре); изменение концентрации в зависимости от удельного количества пропущенного электричества: 1 – ионов никеля, 2 – хлорид-ионов, 3 – pH раствора, 4 – ионов свинца, 5 – ионов титана (справа).

В процессе работы нерастворимого анода концентрация свинца в ванне улавливания не превышала 0,67 мг/л, а титана 0,10 мг/л, что подтверждает высокую электрохимическую стойкость разработанного нерастворимого анода. За 1,5 года непрерывного контакта анода с раствором не отмечено каких-либо признаков разрушения анода. За суммарное время непрерывного электролиза, равное 2850 ч, через анод было пропущено 69000 Ач при $i=11,5 \text{ А/дм}^2$.

Концентрация ионов никеля в ванне улавливания в процессе очистки не превышает 2 г/л; возможно дальнейшее снижение концентрации ионов никеля при повышении pH раствора ванны улавливания с помощью гидрокарбоната натрия.

Аналогичные зависимости были получены при очистке электролизом промывной воды в ванне улавливания №1 после меднения из сернокислого электролита в ванне №1, рис. 4.

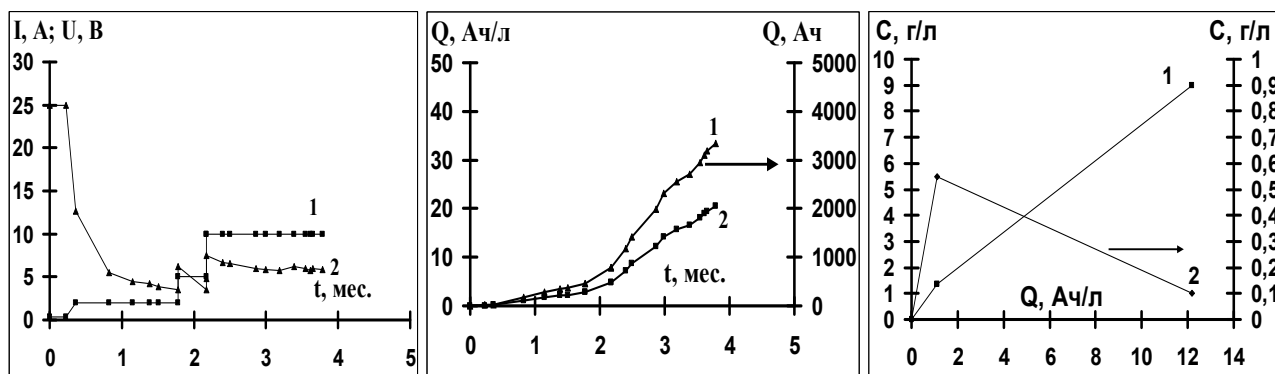


Рис. 4 Очистка промывной воды в ванне улавливания №1 после ванны меднения №1. Зависимость режима электролиза от времени: 1 – I, А, 2 – U, В (слева); зависимость количества пропущенного электричества от времени: 1 – Q, Ач, 2 – Q, Ач/л (в центре); изменение концентрации в зависимости от удельного количества пропущенного электричества: 1 – серной кислоты, 2 – ионов меди (справа).

С момента запуска процесса очистки ванны улавливания после ванны меднения от катионов меди прошло не так много времени, однако, можно отметить, что электрические режимы электролиза достигли заданных значений, в частности, $I_{ном.}=10\text{А}$. Резкое снижение напряжения при возрастающей силе тока объясняется увеличением электропроводности раствора в ванне улавливания. Отсутствует повторное резкое увеличение напряжения на установке, что означает стабильную работу нерастворимого анода, рис. 4 (слева). Кривые зависимости количества электричества и удельного количества электричества, пропущенного через раствор в ванне улавливания от времени идут вверх, что свидетельствует о нормальной работе анода. Концентрация ионов меди в ванне улавливания в

процессе очистки была снижена до 0,1 г/л в результате перехода установки в рабочий режим электролиза. За 4 месяца непрерывного контакта анода с раствором не отмечено каких-либо признаков разрушения анода. За суммарное время непрерывного электролиза, равное 600 ч, через анод было пропущено 3350 Ач при $i=4-6 \text{ А/дм}^2$.

Проведенные производственные испытания показали высокую электрохимическую стойкость нерастворимого анода из титана с рабочим слоем из диоксида свинца при очистки промывной воды в ваннах улавливания от катионов никеля и меди.

Литература

1. Тураев Д.Ю. Способ изготовления электрода из диоксида свинца. Патент RU 2318080 С1 Россия. Заявлено 12.05.06. Опубликовано 27.02.08 Бюл. №6.

УДК 544.653.2/.3

Панченко Н.В., Богдановская В.А, Новиков В.Т.

ВЛИЯНИЕ ТИПА УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ В Li^+ СОДЕРЖАЩИХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

¹Панченко Надежда Владимировна, магистрант 1 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, *e-mail: nadv.09@yandex.ru

²Богдановская Вера Александровна, д.х.н., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4

¹Новиков Василий Тимофеевич, к.х.н., доцент, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Исследовано влияние типа углеродных материалов, обработанных в растворе NaOH (сажа Super P, углеродные нанотрубки(УНТ)) на реакцию восстановления и выделения кислорода в апротонных растворителях: диметилсульфоксид, ацетонитрил. В качестве параметра, характеризующего кислородную реакцию выбраны: количество электричества (Q), соответствующее протеканию катодной и анодной составляющей кислородной реакции, а также отношение (Q_A/Q_K), выражающее её обратимость; потенциал полуволны катодной составляющей реакции, характеризующий каталитическую активность материала.

Ключевые слова: углеродные материалы, кислородная реакция, реакция восстановления кислорода, реакция выделения кислорода, апротонные растворители, $\text{Li} - \text{O}_2$ элемент.

INFLUENCE OF CARBON MATERIAL NATURE ON ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF OXYGEN REACTION IN Li^+ APROTIC SOLVENTS

Panchenko Nadezhda Vladimirovna^{1*}, Bogdanovskaya Vera Alexandrovna², Novikov Vasilii Timofeevich¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

²A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences

Influence of carbon-based materials (carbon black Super P, carbon nanotubes (CNTs)) pretreated in NaOH solution was study on the reactions of oxygen reduction and evolution in aprotic solvents: dimethylsulfoxide, acetonitrile. Electric charge (Q), corresponding to cathodic and anodic components of the reaction with participation of oxygen, as well as Q_A/Q_K ratio which express its reversibility, was taken as parameter characterizing the oxygen reaction. The half-wave potential of the cathodic component of the reaction, which characterizes the catalytic activity of the material.

Key words: carbon materials, oxygen reaction, oxygen reduction reaction, oxygen evolution reaction, aprotic solvents, $\text{Li} - \text{O}_2$ element.

Введение. Структура, а также низкая стоимость позволяют широко использовать углеродные материалы (УМ) в качестве электродных материалов в различных электрохимических накопителях и преобразователях энергии[1]. В частности, в настоящее время стремительно развивается перспективное направление, в основе которого лежит получение электрической энергии при работе $\text{Li} - \text{O}_2$ элемента с апротонным электролитом [1,2,3], где возможно применение углеродных материалов в качестве положительного электрода. При использовании углеродных материалов в качестве положительного электрода в апротонных средах основное внимание уделяется их нестабильности в процессе восстановления кислорода в Li^+ -содержащих электролитах, а также вероятности химического взаимодействия со средой, приводящего к образованию побочных продуктов[2]. Кроме того, необходимо принимать во внимание зависимость механизма кислородной реакции от термодинамических свойств апротонного растворителя [2].

Экспериментальная часть. В рамках настоящей работы в модельных условиях электрохимическим методом исследовано поведение углеродных

материалов, обработанных в 1М растворе NaOH (Super P_{NaOH}, нанотрубки УНТ_{NaOH}) в отношении реакции восстановления и выделения кислорода в апротонных средах. В качестве среды использовали растворители органической природы: диметилсульфоксид(ДМСО), ацетонитрил (АН). Для приготовления растворов электролитов использовали перхлорат лития. Все измерения проводили в растворе концентрацией LiClO_4 0.25 моль/л. Выбранная область рабочих потенциалов составила 2÷4 В относительно пары Li/Li^+ в том же растворителе.

Результаты и обсуждения. Изучено влияние растворителя на величины заряда Q катодной и анодной составляющей, а также обратимость кислородной реакции(Q_A/Q_K). В таблице 1 приведены экспериментальные данные, полученные из поляризационных кривых на углеродных материалах в атмосфере кислорода, записанных при скорости наложения потенциала 0.005В/с. Поляризационные кривые, характеризующие восстановление и выделение кислорода на углеродных материалах в электролитах $\text{LiClO}_4/\text{ДМСО}$ и $\text{LiClO}_4/\text{АН}$, представлены на рис. 1.

Таблица 1. Влияние типа электролита на характеристики кислородной реакции. Количество материала 0.1 мг/см²

Активный материал	Электролит	ΣQ_K , Кл/мг	ΣQ_A , Кл/мг	$E_{1/2}(K)$, В (Li/Li ⁺)
Super P _{NaOH}	LiClO ₄ /DMCO	0.9	0.2	2.60
	LiClO ₄ /АН	6.2	1.4	2.45
УНТ _{NaOH}	LiClO ₄ /DMCO	1.8	0.9	2.68
	LiClO ₄ /АН	13	4.0	2.68

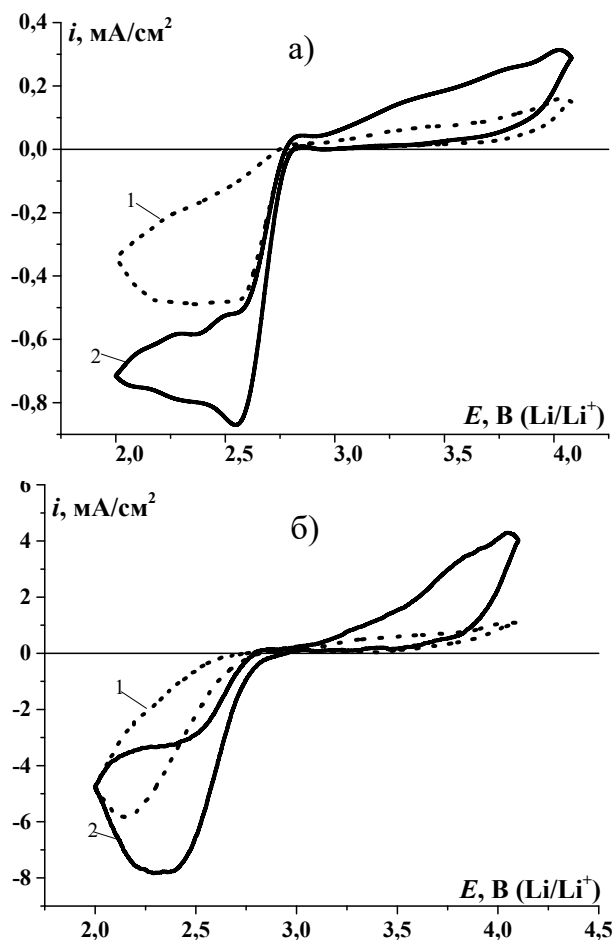


Рис.1. Поляризационные кривые (ПК), записанные на углеродных материалах SuperP_{NaOH}(1) и УНТ_{NaOH}(2) в количестве 0.1 мг/см²: а) ПК, записанные в ДМСО; б) ПК, записанные в ацетонитриле. Условия записи ПК: атмосфера O₂; скорость наложения потенциала 0.005В/с; область потенциалов записи ПК 2-4 В (Li/Li⁺); температура 20 °С±2 °С

При сопоставлении обратимости кислородной реакции, выраженной как отношение количества электричества анодной и катодной составляющих процесса, в случае SuperP влияния растворителя не наблюдается.

Анализ результатов, полученных на УНТ, показывает изменение обратимости кислородной реакции при смене растворителя. Согласно полученным данным обратимость реакции возрастает при переходе от АН к ДМСО. На рис.2 представлена гистограмма зависимости обратимости кислородной реакции от типа растворителя.

В пределах одного электролита наблюдается различное поведение углеродных материалов. По сравнению с УНТ протекание кислородной реакции на саже Super P характеризуется малой обратимостью реакции. Как в ДМСО, так и в АН катодная и анодная

составляющие кислородной реакции (Q_K, Q_A), рассчитанные на УНТ, значительно превосходят по величине значения, полученные на саже Super P. Такой результат может свидетельствовать о корреляции структурных характеристик углеродных материалов с их электрохимическими свойствами и требует проведения дальнейших исследований. Наблюдаемое смещение потенциала полуволны на УНТ в положительную область по отношению Super P отражает более высокую каталитическую активность первых в отношении реакции восстановления кислорода.

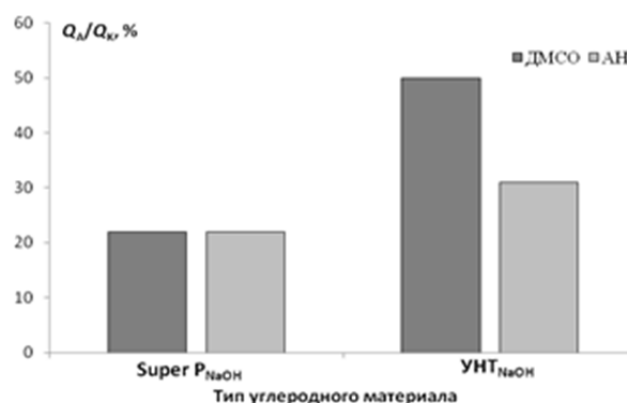


Рис.2. Влияние типа растворителя на обратимость кислородной реакции

Вывод. На основании полученных результатов в качестве системы положительный электрод/апротонный электролит можно предложить УНТ_{NaOH}/ДМСО с точки зрения реализации более высоких параметров составляющих кислородной реакции и её обратимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-03-00378 А.

Литература

- Xin Guo, Bing Sun, Dawei Su, Xiaoxue Liu, Hao Liu, Yong Wang, Guoxiu Wang. Recent developments of aprotic lithium-oxygen batteries: functional materials determine the electrochemical performance. // Science Bulletin 62, 2017, 442–452.
- Alina I. Belova, David G. Kwabi, Lada V. Yashina, Yang Shao-Horn, and Daniil M. Itkis. Mechanism of Oxygen Reduction in Aprotic Li–Air Batteries: The Role of Carbon Electrode Surface Structure. // J. Phys. Chem. C. 2017, 121, 1569–1577.
- Hyungsub Woo, Joonhyeon Kang, Jaewook Kim, Chunjoong Kim, Seunghoon Nam, and Byungwoo Park. Development of Carbon-Based Cathodes for Li-Air Batteries: Present and Future. // Electron. Mater. Lett., 2016, Vol. 12, No. 5, pp. 551–567.

УДК 621.357.7

Бояринцева А.А., Цупак Т.Е., Жуликов В.В.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР С РАЗЛИЧНЫМИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ

Бояринцева Анастасия Александровна, магистр кафедры ТНВ и ЭП

Цупак Татьяна Евгеньевна, д.т.н., профессор кафедры ТНВ и ЭП, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: tsupak@mail.ru;Российский химико-технологический университет им.Д.И. Менделеева, Москва, Россия¹
125480, Москва, ул.Героев Панфиловцев, д.20Жуликов Владимир Владимирович, аспирант лаборатории строения поверхностных слоев Института физической химии и электрохимии им.А.Н.Фrumкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Москва, Россия²

В данной статье рассмотрено влияние фосфоросодержащего компонента (гипофосфита натрия, фосфорноватистой и фосфористой кислот) на процесс электроосаждения сплава никель-фосфор: выход по току, содержание фосфора в сплаве, катодный и анодный процессы, реакция выделения водорода.

Ключевые слова: электроосаждение, сплав никель-фосфор, фосфоросодержащий компонент, катодный и анодный процесс, выделение водорода.

ELECTRODE PROCESSES DURING ELECTRODEPOSITION OF NICKEL-PHOSPHORUS ALLOY WITH VARIOUS COMPONENTS OF THE PHOSPHORUSBoyarintseva A.A.¹, Tsupak T.E.¹, Zhulikov V.V.²D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia¹Russian academy of science A.N.Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS²

This article considers the influence of phosphorus component concentration on the electrodeposition Ni-P alloy from sulfate-glycinate-chloride electrolyte has been studied.

Key words: electrodeposition, nickel-phosphorus alloy, phosphorus component, catodic and anodic processes, the reaction of hydrogen evolution

Введение

В работе [1] из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита в присутствии аминокислоты были получены никелевые покрытия при катодной плотности тока до 15 А/дм² и с выходом по току 75-80%. Интенсификация процесса объяснена улучшенными буферными свойствами электролита и образованием комплексных соединений никеля с аминокислотой. Впоследствии был рассчитан ионный состав электролита [2], показавший, что он является сложным комплексным электролитом, содержащим комплексные соединения никеля с сульфат-, хлорид, глицинат-ионами. Введение в сульфатно-глицинатно-хлоридный электролит гипофосфита натрия привело к получению сплава никель-фосфор с содержанием фосфора до 6,6 мас.% и выходом по току сплава 70-90% [3] с высокой микротвёрдостью после термообработки 7,5-8,5 ГПа [4]. В качестве донора фосфора кроме гипофосфита натрия можно

применять фосфорноватистую H₃PO₂ и фосфористую H₃PO₃ кислоты. Фосфоросодержащие компоненты образуют с никелем различные комплексы. Так в присутствии гипофосфита натрия и фосфорноватистой кислоты [5] в растворе присутствует [NiH₂PO₂]⁺, [Ni(H₂PO₂)₂]⁰ а также [H₃PO₂]⁰ и [H₂PO₂]⁻ [6]. В растворах с фосфористой кислотой – комплексы никеля [NiH₂PO₃]⁺ [7]; [NiHPO₃]⁰, [Ni(H₂PO₃)₃]⁻ [8], а также [H₃PO₃]⁰, [H₂PO₃]⁻, [HPO₃]²⁻ [6]. Таким образом, электролит для осаждения сплава никель-фосфор имеет более сложный состав, чем электролит никелирования с аминокислотой.

Методика эксперимента

Электроосаждение сплава никель-фосфор производили из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов с различными фосфоросодержащими компонентами (табл.1).

Таблица 1. Составы исследуемых электролитов

Номер эл-та	Компоненты электролита, М (г/л)							
	NiSO ₄ ·7H ₂ O	HCl	NH ₂ CH ₂ COOH	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	H ₃ PO ₂	H ₃ PO ₃	Сахарин	SLS
1	0,5(140)	0,1(3,6)	0,2(15)	0,05(5,3)	—	—	(2)	(0,05)
2	0,5(140)	0,1(3,6)	0,2(15)	—	0,04(2,64)	—	(2)	(0,05)
3	0,5(140)	0,1(3,6)	0,2(15)	—	—	0,1(8,2)	(2)	(0,05)

Значение pH электролитов варьировалось от 2,0 до 2,4 в зависимости от состава электролита, температура растворов составляла $50 \pm 1^\circ\text{C}$. Корректировку pH проводили после каждого электролиза с использованием pH метра «pH-METER-pH410». Температура растворов поддерживалась с помощью термостата LOIPLT-208.

Катодный выход по току исследовали гравиметрически (электронные весы «HTR-80CE»). Сплав Ni-P осаждали на медную основу, толщина 10 мкм. Содержание фосфора в сплаве Ni-P определяли фотометрически на фотоколориметре «Экотест 2020».

Процесс электроосаждения сплава никель-фосфор изучали снятием катодных и анодных потенциодинамических кривых (скорость развертки потенциала 2 мВ/с, электрод сравнения хлорид серебряный) на потенциостате Р-30 марки Elins.

Перенапряжение выделения водорода на никеле и на сплавах никель-фосфор исследовали снятием потенциодинамических поляризационных кривых (2 мВ/с) в растворе 1 н H_2SO_4 (pH~1) на никелевом электроде с предварительно осаждённым покрытием толщиной около 20 мкм и при i_k 5 А/дм².

Результаты и обсуждение

Показано, что в присутствии гипофосфита натрия (0,05 М) выход по току сплава Ni-P, по сравнению с электролитами, содержащими фосфорноватистую и фосфористую кислоты, увеличился значительно при катодной плотности тока 2 А/дм² и составил примерно 78% (рис.1а). Предположительно, это вызвано усилением подщелачивания прикатодного слоя электролита.

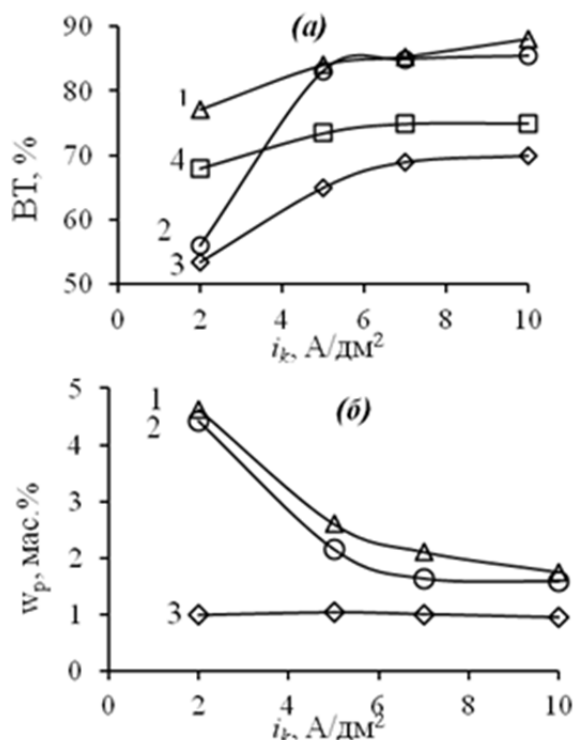


Рис.1. Зависимость выхода по току сплава никель-фосфор (а) и содержания фосфора в сплаве (б) от i_k А/дм² для: электролит №1 с $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ –0,05М (кр.1); электролит №2 с H_3PO_2 –0,04М (кр.2); электролит №3 с H_3PO_3 –0,1М (кр.3); электролит никелирования (кр.4)

Результаты исследований содержания фосфора в сплаве приведены на рис.1б. Максимальное содержание фосфора соответствует сплаву, осаждённому из электролита с гипофосфитом натрия, и составляет 4,65 мас.%. Осадки сплава, полученные из электролита оптимального состава с фосфорноватистой кислотой 0,04М (электролит №2), имеют практически тоже процентное содержание фосфора, как и для электролита №1 и отличаются на значения не более, чем на 0,5 мас.% (рис.1 б кр.1 и 2). При замене гипофосфита натрия и фосфорноватистой кислоты на фосфористую кислоту понижение содержания фосфора в сплаве составило примерно 4 мас.% при катодной плотности 2 А/дм² (рис.1б кр 3).

Различные фосфоросодержащие компоненты оказывают разное влияние на катодный процесс (рис.2 а.).

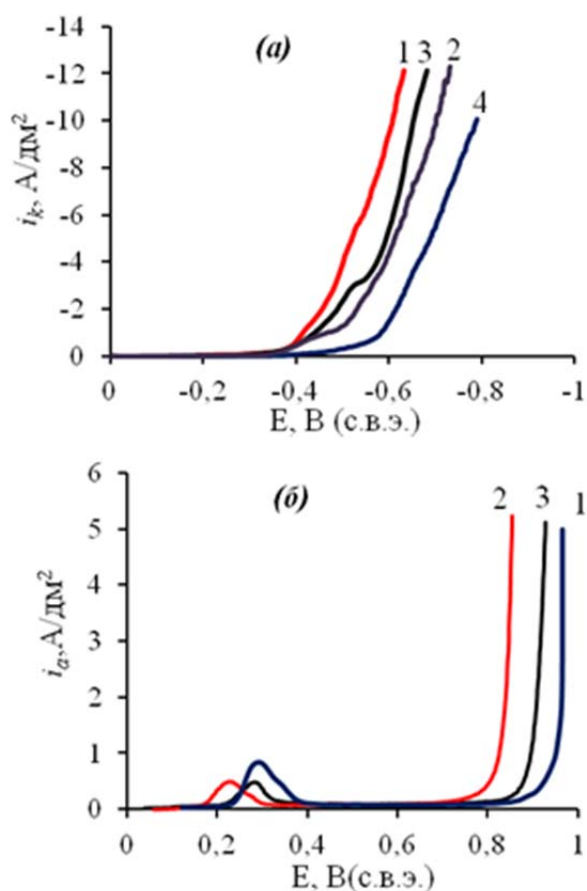


Рис.2. Суммарные катодные (а) и анодные (б) поляризационные кривые в электролитах с различными фосфоросодержащими компонентами: электролит №1 с $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ –0,05М (кр.1); электролит №2 с H_3PO_2 –0,04М (кр.2); электролит №3 с H_3PO_3 –0,1М (кр.3); электролит никелирования (кр.4)

Введение в электролит никелирования фосфоросодержащего компонента (гипофосфит натрия, фосфорноватистая кислота, фосфористая кислота) приводит к смещению суммарных катодных поляризационных кривых в область менее отрицательных значений потенциалов, то есть к деполяризации катодного процесса. По мнению Вахидова Р.С.[10] это связано с эффектом сплавообразования, приводящим к снижению

эффективной энергии активации по сравнению с электроосаждением «чистого» никеля.

Исследуемые электролиты имеют очень низкие значения тока начала пассивации и полной пассивации (рис.2 б), поэтому растворение никелевого анода происходит при потенциале питтингообразования, что говорит о склонности к питтинговой коррозии и сильному шламообразованию анодов.

Для более детального изучения процесса выделения водорода была построена зависимость, представленная на рис.3а. Показано, что легче всего выделение водорода происходит в электролите, содержащем фосфористую кислоту (рис.3 а кр.3), а труднее – в электролите №1 с гипофосфитом натрия (рис.

3 а кр.1). Предположительно, последнее связано с повышением рН прикатодного слоя в присутствии ионов Na^+ в электролите.

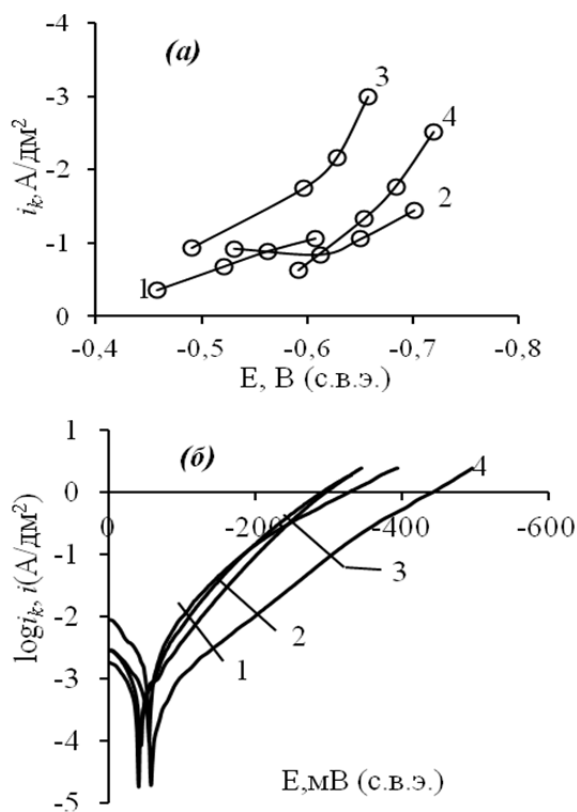


Рис.3. Парциальные поляризационные кривые выделения водорода (а) и поляризационные кривые реакции выделения водорода (б) в 1,М растворе H_2SO_4 (рН~1) в полулогарифмических координатах: электролит №: 1 с $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0,05М (кр.1); электролит №2 с H_3PO_2 – 0,04М (кр.2); электролит №3 с H_3PO_3 – 0,1М (кр.3); электролит никелирования (кр.4)

На рис.3 б показаны поляризационные кривые реакции выделения водорода в 1,М растворе H_2SO_4 в полулогарифмических координатах. Тафелевский наклон составил в разных случаях от 80 до 100 мВ. Смещение равновесного потенциала выделения водорода на 50-70 мВ от стандартной величины связан с пониженной активностью ионов гидроксония.

Заключение

Проведённые исследования показали, что лучше использовать гипофосфит натрия или фосфорноватистую кислоту в качестве фосфоросодержащей добавки, поскольку в присутствии этих компонентов выход по току сплава выше и катодный осадок содержит большее количество фосфора. Из электролита, содержащего фосфористую кислоту, получен сплав, содержащий не более 1 мас.% фосфора, выход по току существенно ниже, чем в присутствии двух других фосфоросодержащих компонентов. При снижении температуры электролита с фосфористой кислотой до комнатной наблюдается выпадение осадка. В [11] указывается на использование электролита с данной кислотой при температуре 80°C.

Список литературы

1. Цупак Т.Е. Исследование электроосаждения никеля и сплава никель-хром из сульфатно-хлоридных растворов в присутствии аминокислот. Автореф. дисс... канд. техн. наук. М. МХТИ им. Д.И. Менделеева: М.-1964.-12с.
2. Логинова О.Ю. Разработка сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита и условий электроосаждения сплава никель-фосфор. Автореф. дисс... канд. техн. наук. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М.-2016.-17с.
3. Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2014. Т. XXII. №1. С.16-23.
4. Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е., Крутских В.М., Жуликов В.В., Горюнов Г.Е. Некоторые физико-химические свойства сплава никель-фосфор, электроосаждённого из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. XXIII. №2. С.29-33.
5. Медведков В.Н., Ерофеев Б.В. Комплексообразование в растворах Ni(II) и гипофосфита натрия // ДАН СССР. 1970. Т.191. №5. С.1106-1108.
6. Справочник химика. Т.3. М-Л: Химия. 1964. 1005с.
7. Smith R.M., Martel A.E. Critical stability constants. V.4. Inorganic complexes. N-Y-L: Plenum Press. 1976. 256p.
8. Луныцкас А.М. О фосфатах никеля и кобальта // Тр. АН Лит. ССР. 1965 Б4(43). С.97-103.
9. Atanasiu I., Calausaru A., Popescu M. Palarisarea Catodica in baie Pentru depunerea electrolitica a aliajelor de Nickel-Fosfor // Studii si Cercetari de Chimie. 1958, V 6, №4 – P.585-596.
10. Вахидов Р.С. Электроосаждение некоторых металлофосфорных сплавов: дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.04. М., 1974. 41с.
11. Bonino J.P., Poudroux P., Rossignol C., Rousset A. Effect of Saccharin addition on the physico-chemical characteristics of deposits from electrolytic Nickel-Phosphorous Baths // Plating and Surface Finishing. 1994. V.10. P.68-71

УДК 621.357:628.3:661.185.1

Бродский В. А., Волкова В.В., Иншакова К.А., Малькова Ю.О., Трифонова В.Б.

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ, ДИСПЕРСНОСТЬ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (III), НИКЕЛЯ (II), КОБАЛЬТА (II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Бродский Владимир Александрович*, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

Волкова Виктория Владимировна, студент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

Иншакова Ксения Александровна, ведущий программист кафедры высшей математики, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

Малькова Юлия Олеговна, студент кафедры промышленной экологии, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

Трифопова Валентина Борисовна, студент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: vladimir_brodsky@mail.ru

Загрязнение воды токсичными ионами цветных и тяжёлых металлов представляет непосредственную угрозу для экосистемы и экологического благополучия регионов, территория которых подвергается такому виду антропогенного воздействия. Поэтому очистка сточных вод, содержащих ионы металлов является приоритетной задачей. Следует учитывать, что стоки промышленных предприятий, например предприятий гальванохимической отрасли, производств печатных плат и микроэлектроники, металлообрабатывающие предприятия и т.п. одновременно содержат широкую номенклатуру загрязняющих веществ, в том числе ионы различных металлов. Проведена оценка влияния физико-химических свойств (размер, заряд) дисперсной фазы малорастворимых соединений железа (III), никеля (II) и кобальта (II) на эффективность их извлечения из водных растворов методом электрофлотации в широком диапазоне pH.

Ключевые слова: водоочистка, электрофлотация, сточные воды, дисперсная фаза, ионы металлов, железо (III), никель (II), кобальт (II), электрокинетический потенциал, средний гидродинамический диаметр.

THE INFLUENCE OF pH ON THE ELECTROKINETIC POTENTIAL, DISPERSIBILITY AND THE EFFICIENCY OF JOINT FLOTATION EXTRACTION OF HARD SOLUBLE COMPOUNDS OF IRON (III), NICKEL (II), COBALT (II) FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Brodskiy V. A., Volkova V.V., Inshakova K.A., Mal'kova Yu.O., Trifonova V.B.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Water pollution with toxic ions of nonferrous and heavy metals constitute an immediate threat to the ecosystems and environmental prosperity of the regions, the area which is subjected to this kind of anthropogenic impact. Therefore, the purification of waste water containing metal ions is a priority. Note that the drains of the industrial enterprises, such as enterprises galvanotechnical industry, manufacturers of printed circuit boards and microelectronics, Metalworking, etc. at the same time contain a wide range of contaminants, including ions of various metals. The influence of physico-chemical properties (size, charge) of the dispersed phase of low-soluble compounds of iron (III), Nickel (II) and cobalt (II) on the efficiency of their extraction from aqueous solutions by the method of electro-flotation in a wide pH range.

Keywords: water treatment, electroflotation, wastewater, disperse phase, metal ions, iron (III), nickel (II), cobalt (II), zeta potential, average hydrodynamic diameter.

Анализ диаграмм Пурбе показывает, что в зависимости от pH среды ионы металлов существуют в виде труднорастворимых соединений или растворимых комплексов и свободных ионов. Природа образующихся соединений зависит от потенциала и кислотности среды, валентного состояния металлов [1, 2]. Таким образом, одним из наиболее простых и максимально эффективных способов извлечения ионов металлов из водных растворов является их выделение в виде малорастворимых гидроксидов или гидратированных оксидов путём регулирования pH

среды. Основным критерием, которым руководствуются при выборе pH среды для проведения процесса электрофлотационной очистки, является минимальная растворимость образующихся частиц дисперсной фазы, что, очевидно, способствует максимально полному извлечению ионов металлов из сточных вод [3]. В то же время, величина pH среды способна оказывать влияние на поверхностные характеристики частиц малорастворимых соединений, в частности их размер и заряд (электрокинетический потенциал ζ). Последние, как известно, оказывают влияние на

эффективность протекания электрофлотационного процесса [4, 5].

Известно, что рН гидроксиобразования зависит от природы и валентности металла. Так, в соответствии с данными диаграмм Пурбе, ионы железа (III) переходят в форму малорастворимых соединений начиная с рН 5 и выше, в то время как ионы никеля (II) и кобальта (II) – при значениях рН 8 и выше. Поэтому представляет интерес изучить процесс формирования дисперсной фазы в растворах содержащих ионы металлов с различным рН гидроксиобразования, влияние физико-химических свойств дисперсной фазы на эффективность протекания электрофлотационного процесса в широком интервале рН.

Объектом исследований являлись растворы, содержащие малорастворимые коллоидно-дисперсные соединения железа (III), никеля (II) и кобальта (II) индивидуально и в смеси.

Изучено влияние рН среды на электрокинетический потенциал ζ , мВ, средний гидродинамический диаметр d_{av} , мкм, и электрофлотационную активность малорастворимых соединений металлов подгруппы железа в воде α , %.

При исследовании однокомпонентных систем исходная концентрация ионов металлов составляла 50 мг/л. При исследовании многокомпонентных систем суммарная концентрация металлов также составляла 50 мг/л с массовым соотношением металлов 1:1. Эксперименты проводились в интервале рН 5–12. Процесс электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы проводился в непроточном аппарате объемом 0.5 л с нерастворимыми электродами (анод – ОРТА, катод – сетка из нержавеющей стали) в интервале объёмных плотностей тока i_v 0.2–0.4 А/л в растворах содержащих 0.01 М SO_4^{2-} . Электрофлотационную активность частиц дисперсной фазы оценивали по степени извлечения $\alpha = [(C_0 - C_t) / C_0] \cdot 100$ (%), где C_0 и C_t – исходное и конечное содержание металла в растворе (в дисперсной и ионной формах). Измерение массовой концентрации металлов в растворах осуществлялось на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА. Размер частиц определялся с помощью лазерного анализатора частиц «AnalyseTTe NanoTec»,

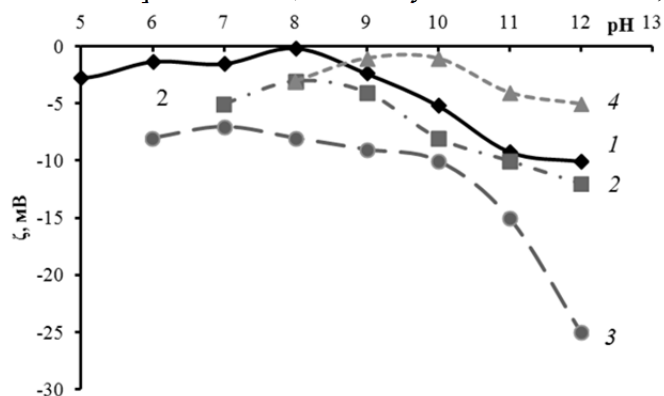


Рис. 1. Зависимость ζ -потенциала частиц малорастворимых соединений Fe(III), Ni(II) и Co(II) от рН среды в 0.001 М SO_4^{2-} : 1 – Fe(OH)₃-Ni(OH)₂-Co(OH)₂; 2 – Co(OH)₂; 3 – Fe(OH)₃; 4 – Ni(OH)₂.

измерение дзета-потенциала проводилось на лазерном анализаторе характеристик частиц «Photocor Compact Z».

На первом этапе работы изучено влияние рН среды на индивидуальную растворимость, соединений железа(III), никеля(II) и кобальта(II). Установлено, что, начиная с рН=5.0, более 98% процентов ионов железа(III) образуют малорастворимые гидроксиды. Остаточная концентрация по ионам железа(III) в растворе находится в диапазоне 0.5–0.7 мг/л. Максимально полный переход ионов никеля и кобальта в форму малорастворимых соединений (более 99%) происходит при рН=9.0 и выше. При этом минимальные значения остаточной концентрации ионов Ni^{2+} и Co^{2+} в растворе не превышают 0.02 (рН=10) и 0.09 (рН=11) мг/л, соответственно, что значительно ниже, чем для соединений железа.

Исследовано влияние рН среды на значения электрокинетического потенциала ζ дисперсной фазы, образующейся в растворах, содержащих ионы Fe(III), Ni(II) и Co(II) индивидуально и в смеси. Полученные данные представлены на рисунке 1. Показано, что в растворе содержащем ионы всех трёх металлов (крив. 1), происходит усреднение электрокинетического потенциала дисперсной фазы, по сравнению с растворами, содержащими один металл (крив. 2–4).

Изучено влияние рН среды на значения среднего гидродинамического диаметра d_{av} частиц малорастворимых соединений Fe(III), Ni(II) и Co(II) индивидуально и в смеси (рис. 2).

Установлено, что в растворе, содержащем ионы всех трёх металлов (крив. 1) средний гидродинамический диаметр частиц дисперсной фазы крупнее, чем в растворах, содержащих один металл (крив. 2–4). При этом кривая распределения частиц по размерам в зависимости от рН для трёхкомпонентной системы имеет два пика. Первый пик в области рН 5–7, по всей видимости, соответствует образованию дисперсной фазы Fe(OH)₃, второй пик – образованию дисперсной фазы Co(OH)₂ и Ni(OH)₂. Показано, что в области рН 9.5 – 10.5 d_{av} частиц малорастворимых соединений Fe(III), Ni(II) и Co(II) в смеси больше, чем частиц индивидуальных соединений и достигает 140 мкм.

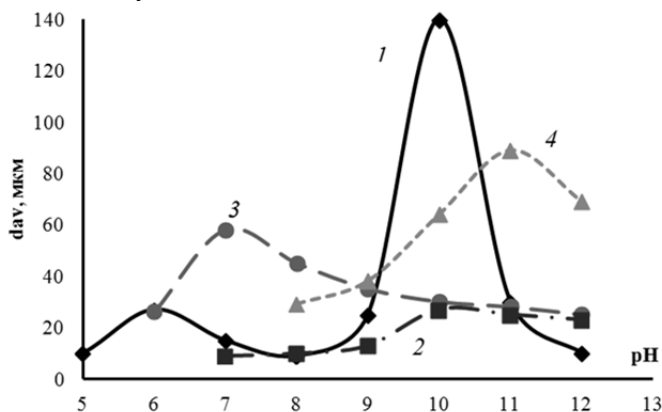


Рис. 2. Зависимость среднего гидродинамического диаметра d_{av} частиц малорастворимых соединений Fe(III), Ni(II) и Co(II) от рН среды в 0.001 М SO_4^{2-} : 1 – Fe(OH)₃-Ni(OH)₂-Co(OH)₂; 2 – Co(OH)₂; 3 – Fe(OH)₃; 4 – Ni(OH)₂.

С повышением pH размер частиц коллоидно-дисперсных соединений исследованных металлов проходит через экстремум. Это можно объяснить незначительным повышением растворимости дисперсной фазы в сильно щелочных областях и затруднением коагуляции частиц с высокими отрицательными значениями ζ -потенциалов [6].

Проведено сравнение физико-химических

характеристик дисперсной фазы малорастворимых соединений Fe(III), Ni(II), Co(II) индивидуально и в составе трёхкомпонентной смеси в интервале pH 7–8 и 10–11. Проанализировано влияние заряда и размера дисперсной фазы на эффективность протекания электрофлотационного процесса. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние дисперсных характеристик и ζ -потенциала малорастворимых соединений железа(III), никеля(II) и кобальта(II) на их электрофлотационную активность индивидуально и в составе трехкомпонентной системы

Дисперсная фаза	pH 7-8			pH 10-11		
	d _{av} , мкм	ζ мВ	α, %	d _{av} , мкм	ζ мВ	α, %
Однокомпонентные системы Fe, Ni, Co						
Fe(III)	45 - 58	-(7-8)	97 - 98	28 - 30	-(10-15)	70 - 74
Ni(II)	10 -29	-(1-3)	0 -5	64 - 89	-(1-4)	97 – 98
Co(II)	9 - 10	-(3-5)	6 - 22	25 - 27	-(8-10)	97 – 98
Трёхкомпонентная система Fe-Ni-Co						
Fe(III)	20 - 30	-(1-5)	80-85	30 - 40	-(6-10)	90 -94
Ni(II)			14-23			95 -99
Co(II)			14 -16			95 -99
0.01 M SO ₄ ²⁻ ; τ _{эф} = 10 мин						

Установлено, что в трёхкомпонентной системе, содержащей ионы Fe(III), Ni(II), Co(II), средний гидродинамический диаметр и электрокинетический потенциал частиц дисперсной фазы усредняются. Так, в интервале pH 6–7 средний гидродинамический диаметр частиц дисперсной фазы системы Fe-Ni-Co составляет 20–30 мкм, повышение pH растворов приводит к укрупнению частиц, значение d_{av} возрастает до 30–40 мкм (pH 7–8). С повышением pH растворов электрокинетический потенциал частиц сдвигается в более отрицательную область (с - (1 – 5) мВ в растворах с pH 6–7 до - (6 -10) мВ в растворах с pH 10–11).

Исследование физико-химических характеристик и электрофлотационной активности трёхкомпонентной системы Fe(III)-Ni(II)-Co(II) показало, что частицы дисперсной фазы оказывают друг на друга сильное влияние: средний гидродинамический диаметр и электрокинетический потенциал частиц усредняются. Наблюдается синергетический эффект, заключающийся в более полном извлечении ионов металлов в сильно щелочной области (pH 10-11). При этом в слабо щелочной области (pH 7–8) наличие ионов Ni(II) и Co(II) приводят к затруднениям при извлечении малорастворимых соединений железа(III).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по

приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014 – 2020 годы» в рамках Соглашения о предоставлении субсидии от 27.10.2015 № 14.577.21.0174, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57715X0174.

Список литературы

1. Справочник химика, т. III. Л.: Химия, 1969.
2. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983.
3. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / Под ред. Колесникова В.А. М.: Химия, 2007.
4. Бродский В.А., Колесников В.И., Губин А.Ф., Ильин В.И. Механизм формирования заряда дисперсных частиц труднорастворимых соединений металлов в водных растворах // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 10. С 46.
5. Кокарев Г.А., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Межфазные явления на границе раздела оксид/раствор электролита. М.: Изд. центр РХТУ, 2004.
6. Москвичева Е.В., Москвичева А.В., Игнаткина Д.О. и др. // Совр. пробл. науки и образов. 2014. № 6. С. 98.

УДК 544.653.2/.3

Васильев Е.Е., Радина М.В., Богдановская В.А., Новиков В.Т.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ PtCo КАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ И ПОЛИОЛЬНЫМ МЕТОДАМИ НА МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

¹Васильев Евгений Евгеньевич, обучающийся факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, *e-mail: ewyslv@gmail.com

²Радина Марина Владимировна, с.н.с., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4

²Богдановская Вера Александровна, д.х.н., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4

¹Новиков Василий Тимофеевич, к.х.н., доцент, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Синтезирован катализатор PtCo полиольным и высокотемпературным методами. В качестве носителя использовали функционализированные в NaOH многостенные углеродные нанотрубки. Активность в отношении реакции восстановления кислорода определяли по поляризационным кривым, записанным на вращающемся дисковом электроде с тонким слоем нанесенного катализатора. Электрохимически активную поверхность рассчитывали по области десорбции водорода на циклических вольтамперограммах.

Ключевые слова: катализатор, реакция восстановления кислорода, высокотемпературный метод, полиольный метод, многостенные углеродные нанотрубки

ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF PtCo CATALYSTS SYNTHESIZED BY HIGH-TEMPERATURE AND POLYOL METHODS ON MULTI-WALL CARBON NANOTUBES

Vasilev Evgeniy Evgenyevich^{1*}, Radina Marina Vladimirovna², Bogdanovskaya Vera Alexandrovna², Novikov Vasilii Timofeevich¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

²A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences

*e-mail: ewyslv@gmail.com

The PtCo catalyst was synthesized by polyol and high-temperature methods on multi-walled carbon nanotubes functionalized in NaOH as a support. The activity towards the oxygen reduction reaction was determined from the polarization curves recorded on a rotating disk electrode with a thin layer of supported catalyst. The electrochemically active surface was calculated from the hydrogen desorption region on cyclic voltammograms.

Key Words: catalysts, oxygen reduction reaction, high-temperature method, polyol method, multi-walled carbon nanotubes

Предисловие

Топливные элементы (ТЭ) с протонпроводящим полимерным электролитом (ППЭ) привлекают большое внимание благодаря их уникальным свойствам и возможности создания эффективного и экологически чистого источника энергии [1]. В ТЭ с ППЭ катализаторы, содержащие драгоценные металлы, такие как Pt являются наиболее эффективными. Однако высокая стоимость электрокатализаторов на основе Pt и их деградация являются двумя основными факторами, которые мешают их коммерциализации.

Для повышения электрокаталитической активности, а также коррозионной стабильности

катализаторов на основе Pt в отношении реакции восстановления кислорода (РВК) в основном применяются две стратегии: 1) получение сплавов Pt с благородными металлами, что позволяет увеличить каталитическую активность, а также уменьшить содержание Pt; 2) использование дисперсных углеродных носителей, таких как сажа, графен, углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают хорошей электропроводимостью, большой удельной площадью поверхности и высокой коррозионной устойчивостью. В связи с этим целью данной работы являлось создание и оптимизация методов синтеза PtCo катализатора с высокой

активностью и устойчивостью к деградации превышающими моноплатиновые системы.

Экспериментальная часть

Известно, электрокатализатор PtCo является активным в отношении реакции восстановления кислорода (РВК) [2], при этом в качестве носителя, как правило, используют сажи, обладающие низкой коррозионной устойчивостью [3]. Для синтеза электрокатализатора PtCo используют температурные обработки, что обеспечивает получение сплава [4]. Весьма перспективным методом синтеза моно- и биметаллических катализаторов является полиольный метод [4], который заключается в получении наночастиц металла путем восстановления его катиона в этиленгликоле (ЭГ). Использование в качестве носителя для синтеза биметаллического катализатора УНТ потребовало разработки метода предварительной обработки – функционализации, для создания на поверхности кислородсодержащих групп, которые обеспечивают прочную адгезию наночастиц металла с подложкой и увеличивают ее гидрофильность [3].

В данной работе обработку УНТ проводили в растворе 1 М NaOH при температуре 100 °С и непрерывном перемешивании в течение 1 часа. После обработки функционализированные нанотрубки (УНТ_{NaOH}) отмывали деионизованной водой до нейтрального pH и сушили в вакуумном шкафу при 80 °С. Синтез электрокатализатора PtCo/УНТ-Т_{NaOH} проводили высокотемпературным или полиольным методом.

Высокотемпературный метод. Прекурсоры: тетра(п-метоксифенилпорфирин) кобальта (ТМФПСо) и H₂PtCl₆•6H₂O помещали в смесь хлороформа со спиртом (1:1) и в этанол, соответственно. Навеску УНТ-Т_{NaOH} помещали в этанол. Суспензии ТМФПСо и УНТ-Т_{NaOH} параллельно подвергали ультразвуковой (УЗ) обработке в течение часа. Затем суспензии смешивали, добавляли H₂PtCl₆ и продолжали УЗ обработку еще 1 час с последующим выпариванием растворителя на водяной бане. Высокотемпературную обработку проводили в кварцевом реакторе при непрерывном пропускании Ar. Смесь нагревали до 300 °С, выдерживали 1 час, затем нагревали до 770 °С и проводили пиролиз в течение 2 часов. Охлаждение проводили в атмосфере Ar.

Полиольный метод. Прекурсоры H₂PtCl₆•6H₂O и CoCl₂•6H₂O растворяли в ЭГ в отношении Pt:Co –

1:5, добавляли УНТ-Т_{NaOH} и подвергали ультразвуковой (УЗ) обработке в течение 30 минут. pH смеси корректировали до 11. Смесь помещали в трехгорлую колбу с обратным холодильником и нагревали до 180 °С при продувке Ar в течение 1ч. По достижении заданной температуры реакционную смесь выдерживали 1,5 часа. После охлаждения (в Ar) частицы отмывали деионизованной водой, до нейтрального pH.

Электрохимические характеристики катализаторов измеряли в термостатируемой трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием потенциостата IPC Pro L. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод (хсэ). Активность синтезированных электрокатализаторов в РВК оценивали из поляризационных кривых восстановления кислорода по величине тока при потенциале 0,9 В на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) в насыщенном O₂ 0,5 М растворе H₂SO₄ при 60 °С. Ток при 0,9 В пересчитывали по уравнению Коутецкого-Левича: $1/i = 1/i_{кин.} + 1/i_{диф.}$ [5]. Скорость развертки потенциала составляла 0,01 В/с. Электрохимически активная площадь (ЭАП) поверхности была определена интегрированием заряда в водородной области десорбции по циклическим вольтамперограммам (ЦВА), принимая во внимание, что 210 мкКл необходимо для образования монослоя водорода на поверхности чистой Pt. ЦВА регистрировали при скорости развертки 0,1 В/с в насыщенном Ar электролите.

Результаты и обсуждения

По данным ЦВА (рис. 1а) видно, что форма кривой 1, которая соответствует катализатору, полученному высокотемпературным методом, говорит о наличии сплава PtCo. Кривая 2, соответствующая катализатору, синтезированному полиольным методом, представлена кривой, характерной для моноплатинового катализатора. Однако ЭАП последнего намного выше, что может говорить о значительно меньших размерах наночастиц металла на поверхности УНТ_{NaOH}. Активность в реакции восстановления кислорода, для катализатора (рис. 1б), синтезированного полиольным методом также значительно выше. Наклоны тафелевских зависимостей (рис. 1в), примерно одинаковы для обоих катализаторов, а величина предельного диффузионного тока близка по своему значению к переносу 4-х электронов, что свидетельствует о селективности реакции восстановления кислорода непосредственно до воды. Численные значения всех электрохимических характеристик приведены в таблице 1.

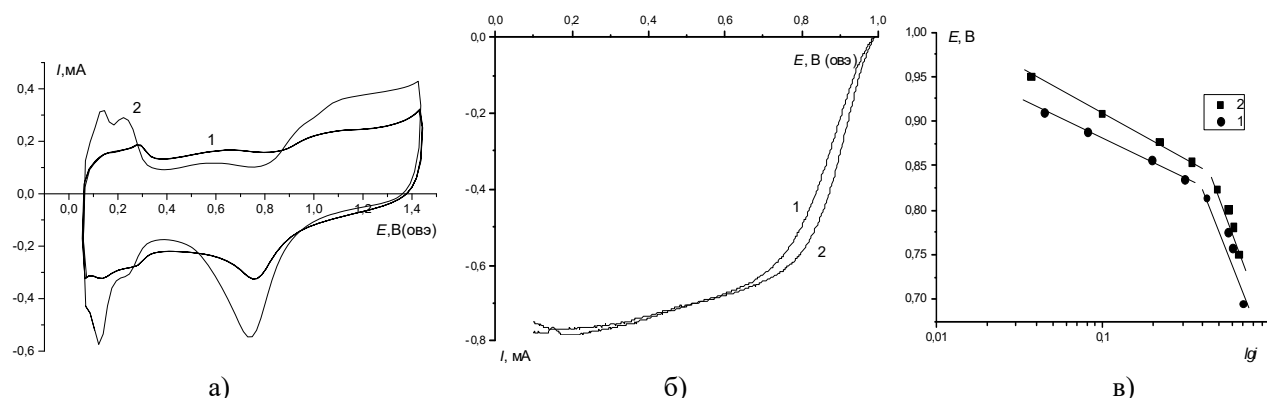


Рисунок 1 – (а) Циклические вольтамперограммы (0,5 М H_2SO_4 , 20 °С, 0,1 В/с), (б) поляризационные кривые электровосстановления кислорода (O_2 , 0,5 М H_2SO_4 , 60 °С, 0,01 В/с, 1540 об/мин) и в) тафелевские зависимости синтезированных катализаторов, полученные на пироуглеродном дисковом электроде для электрокатализаторов $\text{PtCo}/\text{УНТ}-\text{TNaOH}$, синтезированных: 1 – высокотемпературным способом, 2 – полиольным способом.

Таблица 1 – Электрохимические характеристики электрокатализатора $\text{PtCo}/\text{УНТ}-\text{TNaOH}$.

№	Метод	ЭАП, $\text{м}^2/\text{г}$	j , А/г	$E_{1/2}$, В	n	$\partial E/\partial \lg i$, мВ
1	Высокотемпературный	20	74	0,84	3,7	75; 120
2	Полиольный	65	120	0,87	3,7	80; 125

Данные исследования отражают лишь количественные электрохимические характеристики электрокатализаторов $\text{PtCo}/\text{УНТ}-\text{TNaOH}$. Для оценки стабильности данных катализаторов необходимо дополнительно провести электрохимические коррозионные испытания. Также предполагается изучить свойства поверхности методом РФЭС для установления образования сплава в представленных методах синтеза.

Литература

1. M.V.Martínez-Huerta, M.J.Lázaro. Electrocatalysts for low temperature fuel cells. Catalysts today (2017)
2. A.S. Arico, A. Stassi, E. Modica, R. Ornelas, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci. Performance and degradation of high temperature polymer electrolyte fuel cell catalysts. J. Power Sources 178 (2008) 525.
3. Богдановская В.А., Кольцова Э.М., Жутаева Г.В., Радица М.В., Казанский Л.П., Тарасевич М.Р., Скичко Е.А., Гаврилова Н.Н. Физико-химические свойства углеродных нанотрубок, как носителей для катодных катализаторов топливных элементов. Структура поверхности и коррозионная устойчивость. Физикохимия поверхности и защита материалов (2016) 52, 45.
4. A. Esmaeilifar, S. Rowshanzamir, M.H. Eikani, E. Ghazanfari. Synthesis methods of low-Pt-loading electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell systems. Energy 35 (2010) 3941-3957.
5. B. Narayanamoorthy, K.K.R. Datt, S. Balaji. Kinetics and mechanism of electrochemical oxygen reduction using Platinum/clay/Nafion catalyst layer for polymer electrolyte membrane fuel cells. Journal of Colloid and Interface Science 387 (2012) 213–220.

УДК 544.6:546.56:546.74

Колесникова О.Ю., Матвеева Е.В., Канделаки Г.И., Колесников В.А.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПРОМЫВНЫХ ПОД ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ ОТ ИОНОВ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ ТАРТРАТ-АНИОНА

Колесникова Ольга Юрьевна, главный специалист, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: tsukanovaolga11@gmail.com

Матвеева Елена Владимировна, к.т.н., старший научный сотрудник управления научных исследований, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Канделаки Галина Ильинична, главный специалист центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Определены оптимальные значения pH среды для извлечения труднорастворимых соединений меди в присутствии тартрат-аниона при различных соотношениях Ме:Л. Установлено влияние природы вводимых улучшающих добавок на электрофлотационный процесс (ПАВ, флокулянты). Введение катионного ПАВ в систему позволяет достичь максимального значения степени извлечения 98% при pH - 10 при невысоких плотностях тока (не выше 0,2 А/л) и не коротком времени проведения процесса (до 10 минут). Показана перспектива доочистки сорбционными методами для достижения уровня ПДК.

Ключевые слова: электрофлотация, печатные платы, сточные воды, промывные воды, соединения меди, тартрат-анион, ПАВ, флокулянты.

STUDY OF CLEANING PROCESS OF WASH FOR PRODUCTION OF PRINTED CIRCUIT BOARDS FROM COPPER IONS IN THE PRESENCE OF TARTRATE ANION

Kolesnikova O.Yu., Matveeva E.V., Kandelaki G.I., Kolesnikov V.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The optimal values of pH for the extraction of insoluble copper compounds in the presence of tartrate anion with different ratios of Me:L. the influence of the nature of the input improving additives on the electro-flotation process (surfactants, flocculants). The introduction of cationic surfactant in the system allows to reach the maximum degree of extraction of 98% at pH 10 at low current densities (not higher than 0.2 A/l) and short duration of the process (10 minutes). Shows the prospect of sorption purification methods to achieve the MCL.

Keywords: electroflotation, PCBs, waste water, rinse water, copper compounds, tartrate anion, surfactants, flocculants.

Современное производство печатных плат (ПП) представляет собой комплекс сложных химико-технологических процессов (ХТП) и является одним из опасных источников загрязнения окружающей среды. Известно, что к основным химическим и гальваническим процессам, нагружающим окружающую среду, относятся следующие:

- окислирование внутренних слоев многослойных печатных плат;
- очистка стенок отверстий плат;
- химическая металлизация отверстий или нанесение проводящего покрытия;
- гальваническое меднение;

- гальваническое покрытие сплавом олово-свинец или нанесение альтернативного защитного покрытия;

- травление меди с пробельных мест;
- химические и гальванические покрытия никелем и золотом (в зависимости от финишного исполнения плат).

Для исполнения указанных ХТП используется широкая номенклатура растворов и электролитов. В таблице 1 приведен перечень растворов электролитов и степень экологической опасности их компонентов [1].

Таблица 1. Степень экологической опасности растворов, применяемых в производстве печатных плат электронной техники

Рабочий раствор	Опасные токсичные компоненты и ионы	ПДК, мг/л
Химическая металлизация	-ионы меди	0,001
	-формальдегид	0,04
	-этилендиамин или аналогичные комплексообразователи	0,001
Гальваническое меднение из кислых электролитов	-ионы меди -сульфат-анионы	0,001 100
Травление меди	-ионы меди -катионы аммония	0,001 0,5

Отметим, что наибольшей экологической опасностью обладают рабочие растворы для металлизации отверстий печатных плат, которые содержат ионы меди, формальдегид и комплексообразователи (пирофосфат, тартрат, этилендиаминовые, медно-аммиачные комплексы и др.).

Таким образом, производство печатных плат как комплекс сложных химических и гальванических процессов является потенциально опасным источником загрязнения окружающей среды. Известно, что промывные воды представляют собой отработанные электролиты, концентрация которых разбавлена в 1000 раз, по сравнению с исходной. [2]

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований по извлечению неорганической составляющей стоков – ионов цветных металлов, на примере меди (II) из промывных вод, содержащих комплексообразователи (пирофосфат, тартрат) перспективным электрофлотационным методом (ЭФ). [3,4]

Объектами исследования являлись модельные растворы сточных вод, имитирующие промывные воды производства печатных плат, содержащие ионы меди и комплексообразователи.

Электрофлотационное извлечение соединений никеля, меди проводилось из растворов с соотношением: Металл: L = 1:1, 2:1 и 1:2 (50 мг/л :50 мг/л; 100 мг/л :50 мг/л; 50 мг/л :100 мг/л соответственно).

Лабораторные исследования по электрофлотационному извлечению труднорастворимых соединений меди проводились по стандартизированной методике [5] в непроточном электрофлотаторе объемом 0,5 л с площадью поперечного сечения аппарата 10 см², используемый анод – ОРТА, катод – сетка из нержавеющей стали. Постоянный параметр процесса - значение объемной плотности тока - 0,2 А/л, задаваемой источником постоянного тока АКТАКОМ APS-3610.

Анализ на содержание ионов меди проводили по стандартизированной методике на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА с пламенным атомизатором и дейтериевым корректором с использованием аналитического оборудования центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали по степени извлечения α с округлением до целых чисел по формуле (1)

$$\alpha = \frac{C_{исх} - C_{ост,\tau}}{C_{исх}} 100 \%, \quad (1)$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация загрязняющего компонента, мг/л;

$C_{ост,\tau}$ – остаточная концентрация загрязняющего компонента в определённый момент времени τ , мг/л.

Далее представлены некоторые экспериментальные результаты, характеризующие влияние комплексообразователей (перечислить) на электрофлотационное извлечение меди.

Таблица 2. Зависимость степени извлечения меди от pH раствора в отсутствие тартрат-ионов и для тартратных систем при различном соотношении Cu : L

Соотношение								
pH	Раствор CuSO ₄		2 : 1		1 : 1		1 : 2	
			<i>C</i> _{ост} мг/л	<i>α</i> _{ЭФ} %	<i>C</i> _{ост} мг/ л	<i>α</i> _{ЭФ} %	<i>C</i> _{ост} мг/л	<i>α</i> _{ЭФ} %
	<i>C</i> _{ост} мг/л	<i>α</i> _{ЭФ} %						
6	1,3	42	40	20	46	8	46	7
7	0,4	96	44	12	47	6	47	5
8	0,3	98	46	7	49	2	49	2
9	0,2	97	41	17	49	1	41	18
10	0,17	96	42	15	48	4	45	10
11	0,3	95	38	24	45	10	40	20

Условия эксперимента: i_v - 0,4 А/л; τ - 10 мин;
 $C_0(Cu^{2+})$ - 50 мг/л

Видно, что процесс извлечения дисперсной фазы гидроксида меди (в случае отсутствия комплексообразователя) протекает крайне эффективно в широком диапазоне pH от 7 до 11.

Известно, что ЭФ процесс можно улучшить за счёт введения в систему реагентов – коагулянтов, флокулянтов и ПАВ [5]. На рисунке 1 представлена диаграмма показывающая сравнительное влияние этих органических компонентов для соотношения Me:L – 1:1.

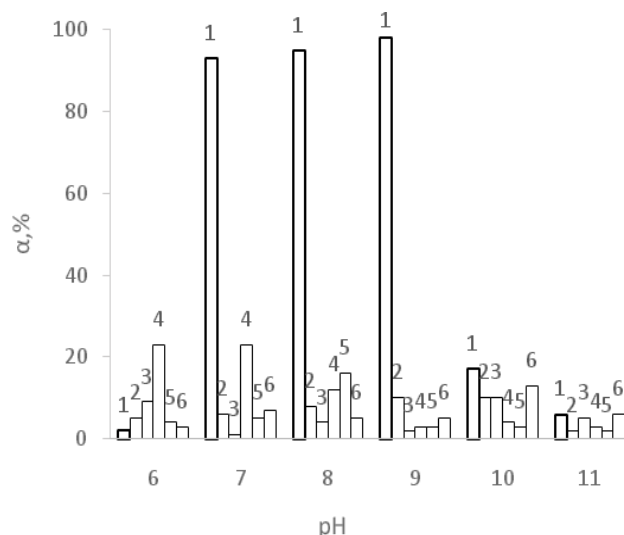


Рис. 1. Влияние природы добавки и кислотности среды на эффективность процесса электрофлотационного извлечения меди в присутствии тартрат-аниона. 1- Септапав, 2 – ПЗО – 1500, 3 – NaDDS, 4 – А-147, 5 – С-496, 6 – N-300

Из экспериментальных результатов, представленных на рисунке 1 видно, что положительный эффект на ЭФ процесс оказывает только катионный ПАВ – Септапав, остаточная концентрация меди 1 мг/л выше уровня ПДК для сброса, поэтому необходимо проводить процесс сорбционной доочистки.

За счёт того, что в ходе ЭФ процесса удаляется и тартрат-анион (до 95%) [7] срок службы стадии доочистки значительно увеличивается за счёт снижения поступающей нагрузки по загрязнениям на неё, эксплуатационные затраты на неё так же снижаются.

Как показывает практика, вопросы экологии начинают активно проявляться при увеличении программы работы промышленных предприятий, из-за увеличения в промывных водах и соответственно в стоках количество комплексобразователя, который уносится активнее, и как правило не регенерируется, приводящему к смещению равновесия в сторону растворения осадков (в том числе и сформировавшихся ранее), что значительно затрудняет фильтрационные стадии очистки (проскок) [6], поэтому необходимо применять комплексные решения и подходы. [3]

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.577.21.0174 от 27 октября 2015 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57715X0174.

Список литературы

1. Е. В. Пирогова. Проектирование и технология печатных плат .Учебник., 2005. Форум, Инфра-М Серия: - ISBN: 5-8199-0138-X, 5-16-001999-5 стр. 170 – 209.
2. Попов А.Н., Асеева А.В. Разработка электролитов для производства компонентов в микроэлектронике. Химическая технология, № 6, 2013 г., стр. 324 – 330.
3. З.М. Шуленина, В.В. Багров, А.В. Десятов, В.А. Колесников. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность. // М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. 401с.
4. Колесников В.А., Крючкова Л.А., Ильин В.И., Колесников А.В. Электрофлотационное извлечение ионов металлов, находящихся в составе многокомпонентных систем, из сточных вод гальванического производства. // Гальванотехника и обработка поверхности. РХТУ им. Д.И. Менделеева.- М.: - 2015.- № 1 – С. 51-59.
5. Kolesnikov A.V., Kusnetsov V.V., Kolesnikov V.A., Ka_pustin Y.I. The role of surfactants in the process of electroflotation extraction of hydroxides and phosphates of copper, nickel and zinc // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. № 1. Р. 3. [Колесников А.В., Кузнецов В.В., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Роль поверхностно активных веществ в электрофлотационном процессе извлечения гидроксидов и фосфатов меди, никеля и цинка // Теорет. Основы хим. технологии.-2015. Т. 49. № 1. С. 3.]
6. Кисиленко П.Н., Графов Д.Ю., Ильин В.И. Анализ эффективности работы электрохимической, мембранной и сорбционной технологии очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов и органических примесей. // Гальванотехника и обработка поверхности.М.: -2014.- №3.-Т 21. С. 55-62.
7. Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А.//Материалы докладов Международной научно-технической конференции. — Минск : БГТУ, 2016. — 338 с. — ISBN 978-985-530-570-6. С.-82-86.

УДК 537.52:621.3.049.75

Якушин Р.В., Колесников В.А., Бродский В.А., Чистилинов А.В., Перфильева А.В.,
Соловьева И.Н.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ПРИ ОЧИСТКЕ СТОКОВ ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Якушин Роман Владимирович*, к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

Бродский Владимир Александрович, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

Чистилинов Андрей Владимирович, ведущий инженер отдела экспериментальной магнитоплазменной аэродинамики и плазмохимии гетерогенных смесей, Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия;

Перфильева Анна Владимировна, к.т.н., ведущий инженер кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

Соловьева Инна Николаевна, доцент кафедры химии и технологии органического синтеза, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

*e-mail: danchemist@yandex.ru

Загрязнение вод высокотоксичными устойчивыми органическими веществами ведет к необратимым экологическим изменениям. В целях предотвращения загрязнения такого рода исследован метод обработки жидкости барьерным разрядом. Проведена оценка эффективности окислительной деструкции органических веществ из обрабатываемых растворов, а также перспективы внедрения данного метода при производстве печатных плат электронной техники.

Ключевые слова: водоочистка, низкотемпературная плазма, барьерный разряд, окисление, деструкция, печатные платы.

OXIDATIVE DEGRADATION OF ORGANIC SUBSTANCES UNDER THE ACTION OF BARRIER'S DISCHARGE TREATMENT AND THE PROSPECTS FOR THE USE OF THE METHOD FOR WASTEWATER TREATMENT AT THE PRODUCTION OF PRINTED CIRCUIT BOARDS

Yakushin R.V., Kolesnikov V.A., Brodskiy V.A., Chistolinov A.V.*, Perfil'eva A.V., Solov'eva I.N.

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

* Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Water pollution with highly toxic durable organic substances leads to irreversible environmental changes. The method of barrier discharge treatment of solutions has been investigated to prevent contamination of this kind. The efficiency of oxidative destruction of organic substances from the treated solutions, as well as the prospects of introducing this method in the production of printed circuit boards of electronic equipment were estimated.

Keywords: Water treatment, low-temperature plasma, barrier discharge, oxidation, destruction, printed circuit boards.

Изготовление печатных плат относится к наукоемким, высокотехнологичным производствам, где используются уникальные технологии и дорогостоящая техника. На сегодняшний день, потребность в изготовлении высококачественных сложноконструкционных печатных плат оправдывает использование технологий, в результате применения которых образуется большого количества трудноперерабатываемых отходов. Зачастую такие отходы сбрасываются в

окружающую среду без обработки и выделения из них ценных компонентов или консервируются на производствах, что приводит к аккумулярованию большого количества техногенных накоплений [1].

К подобным отходам следует отнести и медно-аммиачные растворы травления, а также промывочные растворы. Без операции травления изготовление печатных плат невозможно, поэтому эти растворы образуются на всех производствах, особенно там, где изготавливаются платы

прецизионного качества. Поэтому количество техногенных растворов возрастает, что вызывает необходимость разработки путей их переработки. Одним из них является создание регенерационных схем, когда раствор травления используется многократно.

В этой связи, разработка комплекса научно-технологических и технических решений для создания технологий и опытно-промышленных образцов установок обеспечения химической безопасности производств электронной техники, снижения экологической нагрузки является актуальной задачей.

Одними из перспективных и экологически безопасных технологий являются плазменные процессы, широко применяемые в производстве печатных плат, среди которых необходимо выделить плазмохимическое осаждение, ионно-плазменное травление, очистку и активацию поверхностей, удаление остатков фоторезиста [2, 3].

Кроме того, плазменные процессы могут быть использованы и в системах обезвреживания стоков и побочных продуктов при производстве печатных плат.

В данной работе использован метод и разработанное авторами устройство обработки жидкости барьерным разрядом с целью проведения окислительной деструкции органических компонентов растворов.

Исследуемый метод заключается в возбуждении электрического разряда с заданными параметрами непосредственно на границе газовой фазы вблизи поверхности обрабатываемой жидкости.

Подобное техническое решение позволяет совместить производство активных частиц (пероксида водорода (H_2O_2), атомарного кислорода ($O\cdot$), гидроксил-радикала ($HO\cdot$), гидропероксид-радикала ($HO_2\cdot$), озона (O_3), а также O^{2-} и O^-), и введение их непосредственно в обрабатываемый раствор без необходимости применения химически опасных окислителей. В результате последующих превращений происходит деструкция органических веществ вплоть до их полной минерализации или до форм, подверженных биodeградации [4, 5].

Эффективность окисления органических веществ в модельных растворах оценивали по изменению показателя химического потребления кислорода (ХПК) с использованием анализатора жидкости "Эксперт-001".

Эксперимент проводился на лабораторной установке электроразрядной обработки воды производительностью $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$ с использованием реактора обработки жидкости барьерным разрядом и источником тока (6 кВ, 0,1 А, 45 кГц) (рис. 1) [6]. Модельные растворы содержали устойчивые органические соединения (фенол, гидрохинон, бензофенон).

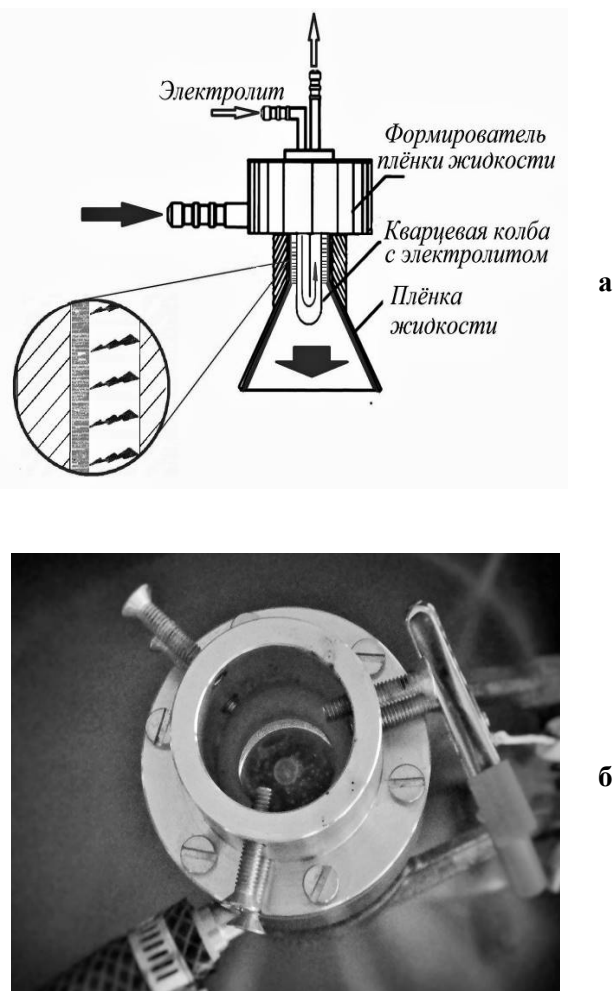


Рис. 1. Реактор обработки жидкости барьерным разрядом: а - схема устройства; б - фотография.

В результате проведения обработки барьерным разрядом модельных растворов показано, что каждый последующий цикл обработки влечет за собой снижение значения показателя ХПК растворов.

На рисунке 2 приведены значения показателя ХПК модельных растворов, содержащих органические соединения, после 10 циклов обработки барьерным разрядом. Так, для раствора фенола значение показателя ХПК снизилось с исходного 1200 мг О/л до 650 мг О/л. Степень устойчивости к окислению в барьерном разряде исследуемых ароматических соединений снижается в ряду: фенол – бензофенон – гидрохинон. Кроме того, зарегистрировано снижение водородного показателя обрабатываемых растворов, что свидетельствует об образовании промежуточных продуктов неполного окисления, в том числе карбоновых кислот.

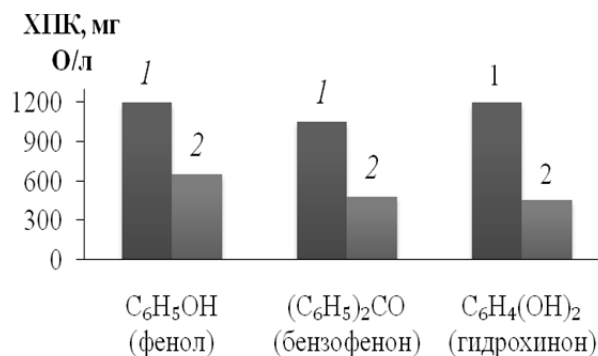


Рис. 2. Показатель ХПК растворов фенола, гидрохинона и бензофенона за 10 циклов обработки: 1 – без разряда (контроль); 2 – барьерным разрядом.

По результатам исследования можно заключить, что воздействие барьерного разряда на водные растворы органических веществ способствует интенсификации окислительно-восстановительных и массообменных процессов, приводящих к окислительной деструкции органических компонентов. Развитие данного направления в гальванотехнике и водоочистке не лишено перспектив, однако требует проведения тщательной оптимизации конструкции реактора и параметров энергопотребления.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014 – 2020 годы» в рамках Соглашения о предоставлении субсидии от 27.10.2015 № 14.577.21.0174,

уникальный идентификатор соглашения
RFMEFI57715X0174.

Список литературы

1. Gaydukova, A.M. Purification of aqueous solutions to remove variable-valence metals with the use of ruthenium-titanium oxide electrodes / A.M. Gaydukova, V.A. Brodskiy, V.A. Kolesnikov // Russian Journal of Applied Chemistry. –2015. V.49. I.2. –P. 138–144.
2. Симонов, О. Технология плазменной очистки при микросборке // Электроника: наука, технология, бизнес. –2016. №3. –С. 148–152.
3. Терешкин В., Григорьева Л., Фантгоф Ж. Подготовка поверхности и отверстий при производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. –2006. №1. –С. 40–43.
4. Kolesnikov, V.A., Yakushin, R.V., Babusenko, E.S., Brodsky, V.A., Chistolinov, A.V. Investigation of the inactivation of pathogenic microorganisms in water by the action of low-temperature plasma / V.A. Kolesnikov, R.V. Yakushin, E.S. Babusenko, V.A. Brodsky, A.V. Chistolinov // Hygiene and Sanitation. –2016. №95. I.6. –P. 588–592.
5. Yakushin, R.V. Degradation of organic substances in aqueous solutions under the action of pulsed high-voltage discharges / R.V. Yakushin, V.A. Kolesnikov, V.A. Brodskiy, E.N. Ofitserov, A.V. Chistolinov // Russian Journal of Applied Chemistry. –2015. V.88. N.8. –P. 1338–1342.
6. Якушин Р.В., Колесников В.А., Бродский В.А., Чистилинов А.В. Устройство обработки жидкостей барьерным разрядом // Патент Российской Федерации № 161968. 2016. Бюл. № 14.

УДК 66.2; 544.6; 546.76

Колесников А.В., Крючкова Л.А. Синицина А.Е., Кисиленко П.Н.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Колесников Артем Владимирович, к.т.н., старший научный сотрудник Технопарка «Экохимбизнес 2000+» РХТУ имени Менделеева

Крючкова Лариса Анатольевна, к.т.н., главный специалист Технопарка «Экохимбизнес 2000+» РХТУ имени Менделеева

Синицина Анна Евгеньевна, магистр 1 года кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева, инженер 1 категории технопарка «Экохимбизнес 2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева

Кисиленко Павел Николаевич, к.т.н., директор технопарка «Экохимбизнес 2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047 г.Москва Миусская пл., д.9

8 (495) 978-49-59 kruchkova@muctr.ru artkoles@list.ru

Представлены результаты исследований по электрофлотационному извлечению ионов алюминия из сточных вод гальванического производства в виде гидроксидов. Установлено влияние состава электролита и pH раствора на степень извлечения гидроксида алюминия. Показано, что в растворах NaF наблюдается подавление электрофлотационного процесса. Определены оптимальные условия процесса. Остаточные концентрации ионов металлов в случае электрофлотации гидроксидов при оптимальных условиях составляют 1-0,5 мг/л, степень извлечения – 95-99%. Приведены данные по использованию гидроксида и сульфата алюминия в качестве коагулянта для извлечения органических загрязнений из сточных вод.

Ключевые слова: электрофлотационное извлечение; ионы алюминия, сточные воды

FEATURES OF ELECTROFLOTATION EXTRACTION OF DIFFICULTLY CONNECTED ALUMINUM COMPOUNDS FROM WASTEWATER WATERS

Sinitsina Anna Evgen`evna, Krutchkova Larisa Kolesnikov Artem Vladimirovich, Kisilenko Pavel Nikolaevich
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The results of research on the electroflotation recovery of aluminum ions from waste waters of galvanic production in the form of hydroxides are presented. The effect of the electrolyte composition and the pH of the solution on the degree of extraction of aluminum hydroxide is established. It is shown that suppression of the electroflotation process is observed in NaF solutions. The optimal process conditions are determined. Residual concentrations of metal ions in the case of electroflotation of hydroxides under optimal conditions are 1-0.5 mg / l, the recovery rate is 95-99%. Data on the use of aluminum hydroxide and sulphate as a coagulant for the extraction of organic contaminants from sewage are given.

Keywords: electroflotation extraction, aluminum ions, wastewater

В данном исследовании были рассмотрены вопросы извлечения ионов алюминия, которые образуются в процессах травления алюминия в кислых средах, из сточных вод с целью их утилизации методом электрофлотации.

Соли алюминия (сульфаты, хлориды и нитраты) в сточных водах гидролизуются, образуя последовательно комплексные ионы $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ и $[Al(H_2O)_4(OH)]^+$, остающиеся в растворе. Когда последний нейтральный комплекс $[Al(H_2O)_3(OH)_3]$ теряет воду, образуется трудно растворимый гидроксид алюминия.

Образовавшиеся в процессе гидролиза коллоидные золи гидроксида алюминия коагулируют с образованием агрегатов и, в конечном счете, более или менее крупных хлопьев.

Значения pH образования труднорастворимых гидроксидных осадков полиядерных гидроксокомплексов зависят от ряда факторов:

концентрации и исходного состояния алюминия в растворе, активности присутствующих ионов, в первую очередь – анионов, температуры среды и др.

Степень влияния анионов определяется прочностью их связей с алюминием. В случае анионов, сильно координируемых ионами алюминия и не замещающихся гидроксид-ионами, с повышением их концентрации pH максимального осаждения гидроксида алюминия снижается. Если анионы образуют прочные связи с ионом алюминия, но замещаются гидроксид-ионом, то pH максимального осаждения $Al(OH)_3$ повышается основными и снижается слабоосновными анионами.

Таким образом, электрофлотационное извлечение алюминия возможно в виде гидроксида или смешанных соединений состава $Al(OH)_3 \cdot x \cdot A_x$, которые часто образуются в реальных сточных водах в присутствии фоновых ионов

Изучены зависимости степени извлечения

труднорастворимых соединений алюминия от pH среды и природы растворённых солей: Na_2SO_4 , NaCl , Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , Na_2S , NaF . Анализ показывает, что алюминий наиболее эффективно извлекается в области pH=7. В области pH=5–7 наиболее высокие значения степени извлечения наблюдаются в присутствии Na_2SO_4 . Для щелочных сред при pH=8–9 наиболее высокие значения получены в присутствии Na_3PO_4 и Na_2S . Ионы F^- и Cl^- склонны к процессам комплексообразования и приводят к снижению степени извлечения с ростом их концентрации.

Сравнительные исследования электрофлотации алюминия из растворов на основе анионов SO_4^{2-} и NO_3^- показывают, что оптимальным является значение pH=7; остаточная концентрация алюминия (при исходной 100 мг/л) после электрофлотации находится на уровне 2 мг/л, дополнительная фильтрация раствора обеспечивает снижение алюминия до 1 мг/л. Степень извлечения алюминия из растворов с использованием хлорида натрия ниже, чем из растворов с использованием сульфата натрия. Это является следствием изменения структуры хлопьев дисперсных частиц, они становятся менее рыхлыми и уменьшаются в размерах, что заметно даже визуально. Остаточная концентрация дисперсных частиц алюминия в присутствии хлорида натрия при pH=7 составляет 17 мг/л, при дополнительной фильтрации остаточная концентрация алюминия в виде ионов составляет 11 мг/л, что в 10–15 раз превосходит остаточную концентрацию алюминия в растворах, содержащих сульфат-ионы. Это различие связано с образованием хорошо растворимого хлоридного комплекса алюминия.

Время электрофлотации обычно составляет 6–10 минут в присутствии анионов CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} , F^- , а в присутствии анионов Cl^- , SO_4^{2-} и NO_3^- процесс извлечения замедляется в 1,5–2 раза.

Величина степени извлечения зависит от токовой нагрузки и природы флокулянта. Наилучшая степень извлечения достигается при использовании ПАА.

Сточные воды гальванического производства содержат в своём составе от 5 до 10 различных загрязнений. Это, в первую очередь, ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и некоторые другие (Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ti^{2+}). В работе были изучены процессы электрофлотации ионов алюминия из смесей двух, трех, четырех ионов металлов, присутствующих в сточных водах.

Исследования по селективному выделению ионов металлов проводили в растворах, содержащих два иона металла Me_1 и Me_2 с различными значениями pH гидратообразования. В качестве иона металла Me_1 использовались ионы Al^{3+} , а в качестве иона металла Me_2 – ионы Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} . Очистке подвергались растворы, содержащие следующие пары металлов: Al^{3+} – Zn^{2+} , Al^{3+} – Cu^{2+} , Al^{3+} – Ni^{2+} . Исходная концентрация иона металла в растворе составляла 20 мг/л.

В рассматриваемом процессе рассматривали две стадии: 1) исходный раствор, содержащий ионы металла Me_1 и Me_2 , нейтрализуют до величины pH, при которой не происходит образование гидроксида Me_2 и наиболее полно происходит образование гидроксида металла Me_1 , который извлекают из раствора электрофлотацией; 2) раствор нейтрализуют до величины pH, при которой наиболее полно происходит образование гидроксида металла Me_2 , который извлекают из раствора электрофлотацией.

Система Al^{3+} – Zn^{2+} . На первой стадии очистки в интервале pH=5–7 происходит 70–83% электрофлотационное извлечение алюминия в пенный продукт в виде гидроксида. Извлечение цинка не происходит. На второй стадии очистки из раствора, содержащего 20 мг/л цинка и 3,4–6 мг/л алюминия, в интервале pH=9–10 происходит 93–96% электрофлотационное извлечение цинка в пенный продукт в виде гидроксида и 85% извлечение алюминия.

Система Al^{3+} – Cu^{2+} . На первой стадии очистки при pH=5 происходит 60% электрофлотационное извлечение алюминия в пенный продукт в виде гидроксида. Извлечение меди не происходит. На второй стадии очистки из раствора, содержащего 20 мг/л меди и 8 мг/л алюминия, в интервале pH=9–10 происходит 86–91% электрофлотационное извлечение меди в пенный продукт в виде гидроксида и 99% извлечение алюминия.

Система Al^{3+} – Ni^{2+} . На первой стадии очистки при pH=5 происходит 83% электрофлотационное извлечение алюминия в пенный продукт в виде гидроксида. Извлечение никеля не происходит. На второй стадии очистки из раствора, содержащего 20 мг/л никеля и 3,4 мг/л алюминия, в интервале pH=9–10,5 происходит 75–92% электрофлотационное извлечение никеля в пенный продукт в виде гидроксида и 98% извлечение алюминия.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ является также неорганическим коагулянтом, действие которого основано на высоких адсорбционных свойствах. Поэтому было исследовано влияние гидроксида и сульфата алюминия на извлечение органических и неорганических загрязнений из сточных вод, и оценить остаточные концентрации ионов алюминия.

Проведены исследования по извлечению ионов Zn^{2+} и Pb^{2+} в присутствии $\text{Al}(\text{OH})_3$ при pH=6. Данная величина pH соответствует минимальной растворимости гидроксида алюминия, но при ней существование гидроксида цинка и свинца в индивидуальном виде невозможно. Концентрация ионов алюминия составляла 100 мг/л, $i_s=15$ мА/см², время обработки – 10 минут. Исходную концентрацию ионов цинка и свинца варьировали в пределах от 5 до 100 мг/л.

Если в отсутствии $\text{Al}(\text{OH})_3$ ионы цинка при pH=6 не извлекаются, то при соотношении Zn^{2+} : $\text{Al}^{3+}=1:1$ и pH=6 степень извлечения достигает 84%.

Невысокая степень извлечения ионов цинка связана с тем, что при данных концентрациях цинка

и значении рН образование дисперсной фазы $Zn(OH)_2$ не происходит, а адсорбционная ёмкость гидроксидов металлов не велика.

Как показали дальнейшие исследования, для $Al(OH)_3$ в области рН=8–10 наблюдаются высокие остаточные концентрации ионов Al^{3+} вследствие растворения осадка и эффект очистки снижается.

Проведены эксперименты по электрофлотационному извлечению ионов свинца в присутствии гидроксида алюминия при различных исходных концентрациях ионов свинца. Концентрации ионов алюминия 100 мг/л, $i_s=150$ А/м² и рН=6. Данная величина рН соответствует минимальной растворимости гидроксида алюминия и высокой флотоактивности осадков. Следует отметить, что при данном значении рН гидроксид свинца в свободном виде не образуется. Извлечение, в данном случае, обуславливается сорбцией ионов свинца на гидроксиде алюминия.

Установлена возможность использования сульфата алюминия в качестве коагулянта для электрофлотационной обработки водомасляных эмульсий, загрязненных органическими веществами (в том числе жирами, маслами, нефтепродуктами (эмульсии масла И-20, Укринола-1, додецилового спирта)

Эмульсии масла И-20 и додецилового спирта относятся к менее устойчивым дисперсным системам, по сравнению с эмульсиями Укринола-1. Устойчивость эмульсии Укринола-1 объясняется присутствием эмульгаторов, которые входят в её состав.

Как показали экспериментальные исследования, оптимальная доза сульфата алюминия различна для всех изучаемых эмульсий и зависит, в основном, от концентрации органических загрязнений и их свойств (растворимость, размер, плотность). Необходимая доза тем больше, чем выше концентрация примесей и чем больше в них доминируют мелкие низкоплотные частицы.). Правильный подбор оптимальной дозы коагулянта и токовой нагрузки позволяет достичь степени извлечения органических веществ 95-98%. Остаточное содержание Al^{3+} не превышает норм ПДК.

В процессах очистки воды в качестве коагулянтов наибольшее распространение получили сульфаты, хлориды алюминия и железа, а также их смеси. В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработан и опробован на различных модельных и реальных системах алюмокремниевый флокулянт-коагулянт АКФК. Коагуляционные свойства АКФК обусловлены присутствием в нем сульфатов алюминия и железа, а растворенная кремниевая кислота выполняет роль флокулянта.

На основании данных гель-хроматографии установлено, что кремниевая кислота существует в растворе в виде олигомерных форм. Остаточная концентрация ионов алюминия после очистки воды существенно ниже по сравнению с коагулянтами на

основе сульфата алюминия и составляет менее 0,001 мг/л.

Проведен сравнительный анализ сорбции анионных и неионогенных ПАВ на двух коагулянтах (АКФК и сульфате алюминия).

Установлено, что сорбция как анионных, так и неионогенных ПАВ на полярной поверхности коагулянта осуществляется через атомы кислорода гидрофильной части по электростатическому механизму. Это объясняет повышение степени извлечения анионных ПАВ в присутствии $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, т.к. поверхность коагулянта в этом случае имеет более положительный заряд, чем АКФК.

При сорбции NaDDS на поверхности дисперсной фазы АКФК формируются монослои. В этом случае проявляется влияние поликремниевой кислоты, выполняющей роль флокулянта. При использовании коагулянта $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ идет образование ассоциатов ионов ПАВ в поверхностных слоях.

При сорбции неионогенного ПАВ синтанола АЛМ-10 на дисперсных частицах $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ также наблюдается образование ассоциатов, что подтверждается концентрационными зависимостями. При сорбции на поверхности дисперсной фазы АКФК молекулы АЛМ-10 образуют монослои, которые ориентированы гидрофильным концом к поверхности коагулянта. Зависимость ζ -потенциала от рН таких агрегатов по сравнению с АКФК является более пологой, и заряды приближаются к нулевым значениям.

Изучение процесса электрофлотационной очистки показало, что выбор коагулянта для очистки водных растворов от анионных и неионогенных ПАВ обусловлен концентрацией примесей ПАВ в стоках. Для очистки водных стоков от примесей анионных поверхностно-активных веществ целесообразнее использовать коагулянт на основе сульфата алюминия, а в случае неионогенных ПАВ – АКФК.

Выявлено влияние концентрации ПАВ, кислотности среды, ионной силы растворов, плотности тока на степень извлечения ПАВ при электрофлотационной обработке. Показано, что эффективность процесса очистки от примесей АПАВ выше при использовании коагулянта на основе сульфата алюминия (степени извлечения составляют 52-68%). Для извлечения НПАВ целесообразнее использовать АКФК, который позволяет извлекать 70-80% органических загрязнений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания (проектная часть) №10.3814.2017/ПЧ в Российском химико-технологическом университете им Д.И. Менделеева.

УДК 54.058

Ладыгина Ю.Ш., Мец Е.А., Колесников А.В.

АДСОРБЦИЯ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СВЕЖЕСФОРМИРОВАННОМ ОСАДКЕ ГИДРОКСИДА МЕТАЛЛА**Ладыгина Юлия Шавкятровна**, аспирантка 3 курса факультета Технологии Неорганических Веществ и Высокотемпературных Материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Мец Евгений Александрович**, магистр 1 курса факультета Инженерной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Колесников Артем Владимирович**, к.т.н., старший научный сотрудник технопарка «экохимбизнес-2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, вл. 20, e-mail: artkoles@list.ru

В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований по адсорбции поверхностно-активных веществ на примере додецилсульфата натрия из водных растворов в присутствии гидроксидов металлов (алюминия, железа, меди, никеля, цинка). Было установлено, что степень извлечения и адсорбции зависит от соотношения концентрации металл/поверхностно-активное вещество в водном растворе.

Ключевые слова: очистка сточных вод; поверхностно-активные вещества; адсорбция.

ADSORPTION OF ANIONIC SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES ON THE REDUCED SEDIMENTS OF METAL HYDROXIDE*Ladygina Y.S., Mec E.A., Kolesnikov A.V.*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this paper, the results of experimental studies on the adsorption of surface-active substances on the example of sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions in the presence of metal hydroxides (aluminum, iron, copper, nickel, zinc) are presented. It was found that the degree of recovery and adsorption depends on the ratio of the metal / surfactant concentration in the aqueous solution.

Keywords: wastewater treatment; Surface-active substances; adsorption.

В настоящее время в мире производится большое количество химических веществ, что непосредственно связано с их влиянием на окружающую среду. А именно со сбросами сточных вод, содержащих загрязнители химического происхождения, в водоёмы. Одним из основных загрязнителей являются поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Разнообразные типы поверхностно-активных веществ широко используются в современной гальванотехнике в растворах для обезжиривания деталей перед нанесением покрытий и в гальванических ваннах. В технологическом процессе эти вещества неизбежно попадают в промывные и сточные воды. Это создает проблему очистки жидких отходов гальванического производства от поверхностно-активных веществ. Также вода с большим количеством ПАВ образуется на автомойках, прачечных, на предприятиях текстильной промышленности и т.п. Качество воды, попадающей в канализацию, после таких сооружений часто не соответствует требованиям для сброса в водоём рыбо-хозяйственного назначения 2-ой категории, связано это с особенностями очистки воды с повышенным содержанием ПАВ. Согласно требованиям Минздрава РФ при сбросе стоков в

открытый водоем: $ПДК_{\text{ПАВ}} = 0,15-0,05$ мг/дм (в зависимости от категории водоема). [1]

Поверхностно - активные вещества относят к загрязнителям воды третьей группы дисперсности (диаметр частиц от 1 до 10 нм) [2]. Поверхностно-активные вещества обладают пенообразующей способностью. Однако при высокой концентрации поверхностно-активных веществ высокая пенообразующая способность не только негативно влияет на тепломассообмен водоёма с атмосферой, но и препятствует процессу очистки воды. При попадании поверхностно-активных веществ в воду на поверхности образуется слой пены, который затрудняет тепломассообмен водоёма с атмосферой, снижает поступление кислорода из воздуха в воду (на 15-20 %), замедляя осаждение и разложение взвесей, процессы минерализации органических веществ, и тем самым ухудшает процессы самоочищения. Также поверхностно-активные вещества усиливают воздействие загрязняющих веществ и тормозят процесс их естественной переработки, поэтому воду, содержащую поверхностно-активные вещества необходимо очищать [3].

Основными методами очистки сточных вод от ПАВ являются флотация, коагуляция, флокуляция,

для доочистки стока применяют адсорбцию. Особое внимание в данной работе отводится адсорбции ПАВ на свежеприготовленных осадках гидроксидов металлов алюминия, железа, меди, никеля, цинка.

Объектами исследования были водные растворы с различной концентрацией анионного ПАВ - додецилсульфата натрия от 50 до 1000 мг/л. В растворы с разной концентрацией ПАВ добавляли гидроксид конкретного металла концентрации 200 мг/л. Сорбцию ПАВ проводили при оптимальном значении pH для каждого гидроксида металла [4,5] в течение 30 мин при интенсивном перемешивании. Визуально было отмечено образование дисперсной фазы при соотношении концентрации 1:3 металл/ПАВ. С увеличением исходной концентрации ПАВ в растворе в 4 и более раз, чем концентрация гидроксида металла дисперсная фаза не наблюдалась. Полученные растворы после адсорбции были отфильтрованы в целях удаления дисперсной фазы.

Эффективность очистки от аПАВ оценивается параметром степень извлечения (α), который рассчитывается по формуле:

$$\alpha = \frac{ХПК_{нач} - ХПК_{кон}}{ХПК_{нач}} * 100\%$$

где $ХПК_{нач}$ – химическое потребление кислорода, измеренное до адсорбции

$ХПК_{кон}$ – химическое потребление кислорода, измеренное после адсорбции

Для получения данных показателя адсорбции ($\Gamma_{адс}$) измеряли значение ХПК (химическое потребление кислорода) растворов, содержащих анионный ПАВ додецилсульфата натрия и гидроксид металла, до процесса адсорбции и после.

Интегральный показатель ХПК – химическое потребление кислорода – является кислородным эквивалентом содержания в растворе органических веществ и выражает количество кислорода, необходимое для их окисления. Значение ХПК определяли в соответствии с методикой выполнения измерения массовой концентрации химически потребляемого кислорода в водных средах с использованием анализатора жидкости "Эксперт-001". Данный метод измерения ХПК основан на проведении прямых потенциометрических измерениях в кипящем рабочем растворе, в состав которого входят компоненты окислительно-восстановительной системы $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, Ce^{4+}/Ce^{3+} , MnO_4^-/Mn^{4+} , Ag^+/Ag^+ . Схема установки для измерения ХПК изображена на рис. 1.

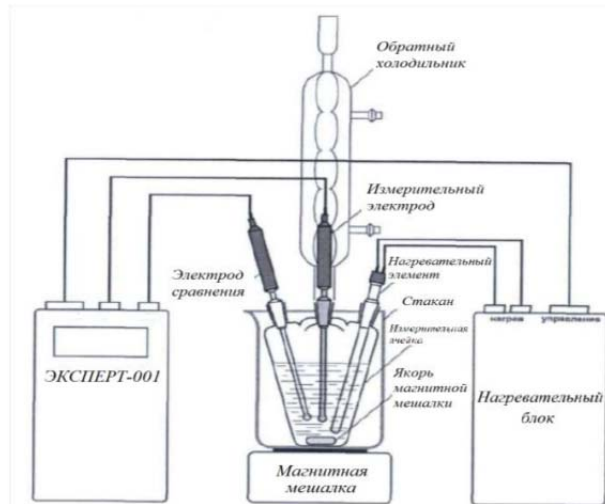


Рис.1 Схема установки Эксперт-001 для измерения ХПК

По полученным результатам измерения начального и конечного ХПК растворов, содержащих ПАВ и гидроксиды металлов Al, Fe, Cu, Zn, Ni ($C_{ПАВ}$ 50-1000мг/л, $C_{гидр}$ =200мг/л) были рассчитаны следующие показатели: $\Delta ХПК$, степень извлечения α , %, адсорбция $\Gamma_{адс}$, ХПК/мг. Также построены графики зависимости величин адсорбции ($\Gamma_{адс}$) от концентрации анионного ПАВ (додецилсульфата натрия) для каждого гидроксида металла указанных выше рис.2 и рис. 3

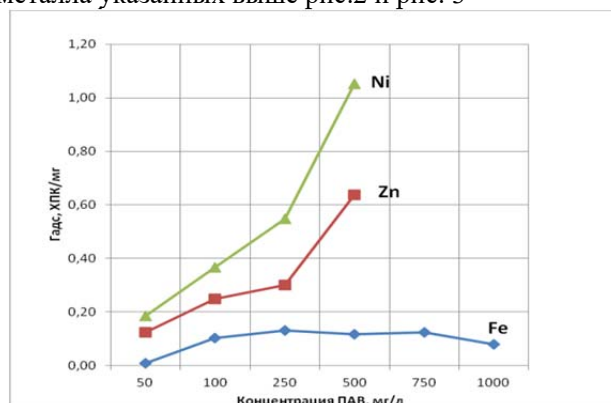


Рис.2 График зависимости величины адсорбции ($\Gamma_{адс}$) от концентрации ПАВ для гидроксидов железа Fe, цинка Zn, никеля Ni. Параметры адсорбции: время процесса 30 мин, pH=7 для Fe, pH=9,5 для Zn, pH=10 для Ni.

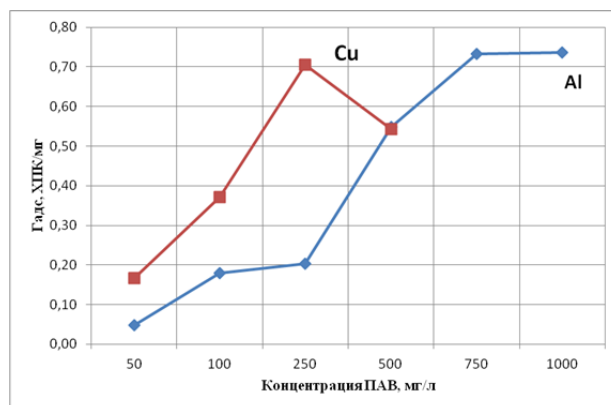


Рис.3 График зависимости величины адсорбции ($\Gamma_{адс}$) от концентрации ПАВ для гидроксидов алюминия Al, меди Cu. Параметры адсорбции: время процесса 30 мин, pH=7 для Al, pH=9,5 для Cu

Анализ графиков показал, что идет увеличение величины сорбции аПАВ на поверхности гидроксидов металлов. В случае с гидроксидом меди и железа наблюдается снижение величины сорбции, что требует дальнейших исследований для этого явления.

Определение степени извлечения ПАВ из растворов, содержащих гидроксиды металлов в одинаковых условиях ($C_{\text{ПАВ}}=250$ мг/л; $C_{\text{гидр}}=200$

мг/л, $\tau=30$ мин) показало, что для извлечения анионного ПАВ (додецилсульфата натрия) наиболее предпочтительно использование коагулянта на основе сульфата меди. Степень извлечения составила 81%. Полученные максимальные значения $\Delta\text{ХПК}$, степени извлечения α , %, адсорбции $\Gamma_{\text{адс}}$ представлены в таблице 1 для соответствующих концентраций ПАВ.

Таблица 1. Максимальные значения $\Delta\text{ХПК}$, степени извлечения α , величины адсорбции $\Gamma_{\text{адс}}$ для растворов, содержащих определенную концентрацию ПАВ и гидроксид металла ($C_{\text{гидр}}=200$ мг/л)

Me(OH) _n	C_{max} ПАВ, мг/л	$\Delta\text{ХПК}_{\text{max}}$, мгО/л	α_{max} , %	Γ_{max} , ХПК/мг
Al ³⁺	100	-	38	-
	1000	147	-	0,74
Fe ³⁺	100	-	21	-
	250	26	-	0,13
Ni ²⁺	100	-	77	-
	500	211	-	1,05
Cu ²⁺	250	141	81	0,70
Zn ²⁺	100	-	52	-
	500	128	-	0,64

$\Delta m_{\text{гидр}}=200$ мг/л

Было отмечено, что при высоких концентрациях анионного поверхностно-активного вещества (додецилсульфата натрия) более 250 мг/л в водном растворе одновременно с ионами выше указанных металлов в соотношении металл/ПАВ 1:3 во время процесса адсорбции, что возможно идет образование комплексов металл – поверхностно-активное вещество, что затрудняет извлечение ПАВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания (проектная часть) №10.3814.2017/ПЧ в Российском химико-технологическом университете им Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Методические указания по санитарной охране водоемов от загрязнения синтетическими поверхностно-активными веществами. [Текст]

Разраб. Е. А. Можаяевым М.: Минздрав СССР, - 1976. -16 с. Действующий

2. Когановский А.М., Физико-химические основы извлечения ПАВ из водных растворов и сточных вод /. Когановский А.М., Клименко Н.А./ – К.: Наук. думка, -1980. – 176 с.

3. Колесников, А.В. Роль поверхностно-активных веществ в электрофлотационном процессе извлечения гидроксидов и фосфатов меди, никеля и цинка /А. В. Колесников [и др.]/ Теорет. основы хим. технологии. -2015. -Т. 49.- № 1.- С. 3.]

4. Колесников В.А. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий /В.А. Колесников [и др.]/ – М.: Химия. - 2007. – 175 с.

5. Колесников, В.А. Оборудование, технологии и проектирование систем очистки сточных вод /В.А. Колесников [и др.]/ – М. : ДеЛи плюс, 2016. - 289 с

УДК 546.56;546.47

Аунг Пьяе, Хейн Тху Аунг, Колесников А.В., Колесников В.А.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ Cu И Zn В СОСТАВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Аунг Пьяе, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева

Хейн Тху Аунг, к.т.н., докторант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева

Колесников Артем Владимирович, к.т.н., старший научный сотрудник Технопарка «Экохимбизнес 2000+» РХТУ имени Д.И. Менделеева

Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20
8(916)107-66-24 aungpyae05@gmail.com

Определены оптимальные значения pH среды для совместного извлечения труднорастворимых ионов меди и цинка методом электрофлотации и фильтрации. Впервые установлено влияние катионного поверхностно-активного вещества алкилбензилдиметиламмоний хлорид (катапав) на электрофлотационный процесс совместного извлечения ионов меди и цинка. Показана принципиальная возможность и эффективность последующего удаления соединений меди и цинка с помощью фильтрации.

Ключевые слова: электрофлотация, фильтрация, сточные воды, медь, цинк.

IMPROVING THE EFFICIENCY OF FLOTATION PROCESS OF EXTRACTING OF Cu AND Zn IONS IN THE COMPOSITION OF MULTICOMPONENT SYSTEMS

Aung Pyae, Hein Thu Aung, Kolesnikov A.V., Kolesnikov V.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

The optimal pH environment for the joint extraction of soluble copper and zinc ions by the method of electro-flotation and filtration. First installed, the effect of cationic surfactant alkylbenzyltrimethylammonium chloride (katapa) on flotation process of joint extraction of copper and zinc ions. Demonstrated the possibility and the efficiency of the subsequent removal of compounds of copper and zinc by filtration.

Keywords: electroflotation, filtration, wastewater, copper, zinc.

Одной из важнейших задач охраны окружающей среды является обезвреживание токсичных отходов, которые образуются на производственных предприятиях. Ученые стремятся к созданию высокоэффективного очистного оборудования, так как на данный момент коэффициент эффективности обезвреживания отходов значительно снижен.

Эффективным методом очистки промышленных сточных вод является электрофлотационный (ЭФ). Его главными преимуществами являются высокая скорость электрофлотационного процесса и интенсивное выделение дисперсной фазы в пенный продукт [1]. Извлечение загрязнения происходит путем слипания коллоидных частиц к пузырькам газа H_2 и O_2 . Образование и всплытие при электролизе воды пузырьков обеспечивает высокий эффект удаления загрязнения. Разделение системы происходит путем образования потока водорода и кислорода.

Основными стадиями электрофлотационного процесса являются:

1. образование газовых пузырьков H_2 и O_2 при электролизе жидкости
2. образование частиц дисперсной фазы
3. формирование комплексов «частица-пузырек газа»
4. всплытие на поверхность пузырька газа с частицей
5. образование пены, состоящей из частиц с пузырьками газа на поверхности воды.

Стоит учитывать и необратимое влияние различных побочных электрохимических реакций на протекание ЭФ процесса.

Так, например, изменение кислотно-основных свойств и окислительно-восстановительного потенциала среды, изменение ионного состава, растворение дисперсной фазы, уменьшение количества образующего газа при побочных

реакциях – действуют как положительно, так и отрицательно на эффективность ЭФ процесса.

Большое значение в эффективности ЭФ процесса также играет размер частицы. Так, для гидроксидов металлов Cu и Zn радиус частицы заметно увеличивается, что аналогично повышает и степень их извлечения. К большей по размеру частице ионов может присоединиться большое количество пузырьков, что сумарно повышает их подъемную силу. Закрепление и удержание частицы на поверхности пузырьков является приоритетным параметром.

Основным определяющим параметром эффективности ЭФ процесса является степень извлечения α дисперсной фазы:

$$\alpha_{\text{ЭФ}} = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} 100 \%,$$

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{ост}}$ – соответственно исходная и остаточная концентрация дисперсной фазы в водной среде, г/м³.(мг/л).

Схема лабораторной электрофлотационной установки представлена на рисунке 1. Дополнительную фильтрацию проб осуществляли с помощью фильтровальной бумаги.

Концентрацию меди и цинка определяли по стандартизированной методике на приборе КВАНТ-АФА методом Атомно Абсорбционная Спектрометрия. Измерения (исследования) выполнены на оборудовании Центра Коллективного Пользования имени Д.И. Менделеева.

Весьма актуальной задачей для с точки зрения экологии является обезвреживание стоков, содержащих ионы тяжёлых металлов (ИТМ) [2].

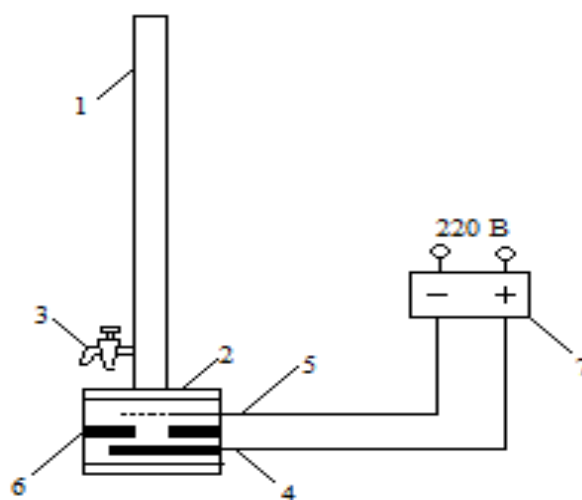


Рис. 1. Схема лабораторной установки по исследованию процессов электрофлотации. 1 - колонна электрофлотатора; 2 - электродный блок; 3 - вентиль; 4 - анод; 5 - катод; 6 - резиновая прокладка; 7 - источник постоянного тока

В таблице 1 представлены экспериментальные результаты, полученные в лаборатории «Новые электрохимические технологии и материалы» показывающие влияние катионного ПАВ на кинетику процесса электрофлотационного извлечения гидроксидов меди и цинка в слабощелочном диапазоне pH (8 – 11).

Таблица 1. Степень электрофлотационного извлечения гидроксидов меди и цинка в зависимости от pH, $\alpha\%$

Время, мин	$\alpha\%$							
	8		9		10		11	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
Без ПАВ								
5	88	65	67	90	87	88	56	59
10	93	83	66	94	94	92	45	50
20	97	87	66	95	90	92	22	26
30+фильтрация	99	96	99	96	97	96	99	96
С ПАВ								
5	27	26	94	88	26	28	96	95
10	33	32	98	95	80	82	98	97
20	94	94	98	97	82	83	98	97
30+фильтрация	99	97	99	98	99	98	99	98

Условия эксперимента: $Cu^{2+} = 50 \text{ мг/л}$, $Zn^{2+} = 50 \text{ мг/л}$, $Na_2SO_4 = 1 \text{ г/л}$, $Kатанав = 5 \text{ мг/л}$, $I = 0.2 \text{ А/л}$

Из представленных экспериментальных результатов отметим положительное влияние катионного ПАВ во всём изученном диапазоне pH. Исследуемый катионный ПАВ способствует стабилизации процесса извлечения, что подтверждают данные на стадии 10 минут (рис.2).

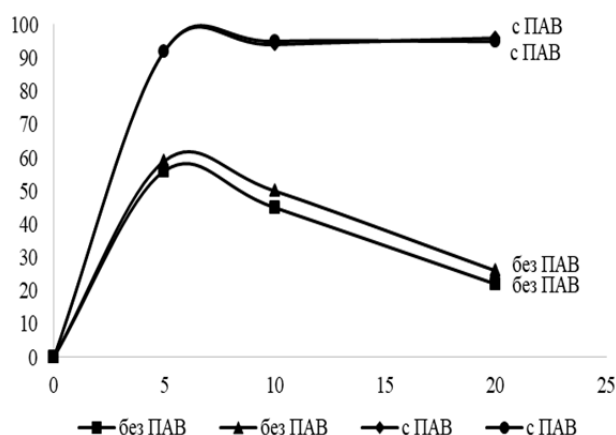


Рис. 2. Кинетика совместного ЭФ извлечения гидроксидов меди и цинка в присутствии катионного ПАВ алкилбензилдиметиламмоний хлорид.

$\text{Cu}^{2+} = 50 \text{ мг/л}$, $\text{Zn}^{2+} = 50 \text{ мг/л}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 \text{ г/л}$, Катапав = 5 мг/л, $I = 0.2 \text{ А/л}$, $\text{pH} = 11$

Впервые установлено, что катионный ПАВ алкилбензилдиметиламмоний хлорид (катапав) улучшает электрофлотационный процесс при $\text{pH} = 11$, эффективность очистки увеличивается до 98% по обоим металлам.

Установлено, что, ПАВ не оказывает никакого влияние на последующую фильтрацию, что свидетельствует о практически полном извлечении дисперсной фазы смеси гидроксидов в ходе ЭФ процесса.

Отметим, так же что алкилбензилдиметиламмоний хлорид оказывает

влияние в недостатке (1:0.1), поэтому можно сделать вывод, что не образуется новое соединение, а влияние проявляется за счёт изменения поверхностных свойств (смещение заряда в более положительную область).

На следующих этапах исследований планируется установить влияние катионного ПАВ алкилбензилдиметиламмоний хлорид на физико-химические свойства (заряд и размер частиц) дисперсной фазы гидроксидов меди и цинка в изученном диапазоне pH для подтверждения или опровержения выдвинутого предположения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания (проектная часть) №10.3814.2017/ПЧ в Российском химико-технологическом университете им Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. З.М. Шуленина, В.В. Багров, А.В. Десятов, В.А. Колесников. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность. // Москва: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. — 401с.
2. Колесников А.В., Кузнецов В.В., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Роль поверхностно активных веществ в электрофлотационном процессе извлечения гидроксидов и фосфатов меди, никеля и цинка // Теоретические основы хим. технологии 2015. — Т. № 1. — С. 3.
3. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И., Варакин С.О., Кисиленко П.Н., Кокарев Г.А. Электрофлотационная технология очистки вод промышленных предприятий: Под ред. Колесников В.А. — М.: Химия, 2007. — С.304.

Аккузина А.А., Козлова Н.Н., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРОШКОВЫХ ПРЕПАРАТОВ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ 8-ОКСИХИНОЛИНА

Аккузина Алина Александровна, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов, e-mail: akkuzina@yandex.ru;

Козлова Наталья Николаевна, обучающийся кафедры химии и технологии кристаллов;

Аветисов Роман Игоревич, к.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов;

Аветисов Игорь Христофорович, д.х.н., профессор кафедры химии и технологии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Разработана новая методика исследования полиморфизма, основанная на высокотемпературной съемке спектров фотолюминесценции. Используя данную методику, проведено исследование полиморфизма в высокочистых три-(8-оксихиноляте) галлия (99,9983 мас.%) и алюминия (99,9987 мас.%) при изменении температуры от комнатной до температуры плавления препарата. Получена закономерность полиморфных превращений, по характеру поведения совпадающая с установленной на закаленных образцах, но со сдвигом (50-100 K) по температурам полиморфных переходов.

Ключевые слова: металлокомплексы 8-оксихинолина, органические люминофоры, полиморфизм, люминесценция.

HIGH-TEMPERATURE MEASUREMENTS OF PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF 8-HYDROXYQUINOLINE METAL COMPLEXES IN THE FORM OF POWDER PREPARATIONS

Akkuzina A.A., Kozlova N.N., Avetisov R.I., Avetisov I.C.

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A new technique for studying of polymorphism has been developed, based on high-temperature measurements of photoluminescence (PL) of powdered phosphors. Polymorphism has been studied in high-purity tri-(8-hydroxyquinolate) gallium (99.9983 wt.%) and tri-(8-hydroxyquinolate) aluminum (99.9987 wt.%) with a temperature change from RT to the melting temperatures of the substances. The regularity of polymorphous transformations has been found out, which coincided with the behavior of the quenched samples of the substances under study, but with a shift (50-100 K) in the temperatures of polymorphous transitions.

Keywords: 8-hydroxyquinoline metal complexes, organic phosphors, polymorphism, luminescence.

На закате XX века в полупроводниковой электронике появилось новое направление исследований, им стали светоизлучающие диоды на основе органических полупроводников (OLED). Новая технология потребовала новых методов и подходов к работе с органическими веществами. Необходимым условием стало получение органических полупроводниковых материалов, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к традиционным неорганическим полупроводникам.

На первых порах большинство неудач было связано с использованием недостаточно чистых препаратов. Проблема заключалась в том, что специалисты в области органического синтеза привыкли иметь дело с препаратами чистотой 99,5-99,8 %, что является достаточным и необходимым условием для применения их в фармацевтике. В то время как для электролюминесценции требуются светоизлучающие материалы с чистотой не ниже 99,99 %.

Развитие технологий полупроводниковых органических материалов привело к тому, что с

повышением чистоты до 99,995 % соединения, которые ранее не рассматривались в качестве люминофоров, начинали проявлять эффективную люминесценцию [1]. К настоящему моменту только сочетание метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), определяющего состав по неорганическим примесям, и оптической люминесценции - по фазе - могут характеризовать вещество как высокочистое. Однако в случае кристаллических материалов следует также учитывать возможность формирования в процессе синтеза нескольких полиморфных модификаций органического вещества, которые по отношению к основной люминесцирующей фазе являются примесью и методом оптической люминесценции не всегда обнаруживаются. Поэтому важной задачей является определение условий синтеза однофазных органических материалов для дальнейшего формирования из них эффективных функциональных слоев OLED.

Полиморфизм - распространенное явление для металлоорганических (МО) кристаллических веществ.

Исследования данного феномена в МО сводятся к отжигу препарата с последующей съемкой его характеристик. Выводы о температурных закономерностях полиморфных превращений МО чаще всего делают на основе данных анализа спектральных и структурных характеристик «закаленных» препаратов [2-5]. Однако кинетика процесса полиморфных превращений МО соединений мало изучена в связи с методическими трудностями.

Настоящая работа посвящена разработке подходов к исследованию полиморфных превращений на примере комплексов 8-оксихинолина с металлами р-элементов (Mq_3).

Разработанная нами новая методика основана на высокотемпературной съемке спектров фотолюминесценции (ФЛ) Mq_3 *in situ* без извлечения препарата из ампулы и его «закалки» (Рис.1).

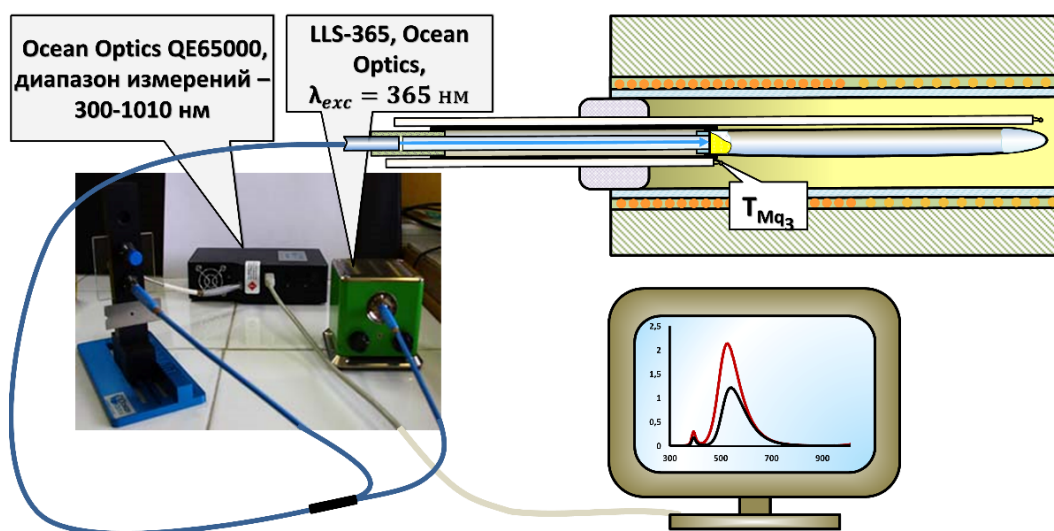


Рис.1 Принципиальная схема методики измерения фотолюминесценции порошковых образцов Mq_3 .

Анализируемый препарат Mq_3 (99,9983 мас.% - Gaq_3 , 99,9987 мас.% - Alq_3 , МС-ИСП, NexION 300D, Perkin Elmer, USA) загружали в ампулу из кварцевого стекла, дно которой представляло собой кварцевый стержень-волновод. Ампулу вакуумировали, заваривали и помещали в двухзонную печь так, чтобы большая часть кварцевого стержня располагалась вне печи. К стержню коммутировали волоконно-оптический двухканальный зонд спектрометра (OceanOptics QE65000), по которому осуществляли возбуждение (365 nm) и считывание квантов люминесценции.

Тестирование ячейки проводили посредством сравнения спектров ФЛ эталонного образца порошкового люминофора $ZnS:Sn$, измеренных на открытой поверхности образца и в самой ячейке (Рис.2). Сопоставление полученных результатов показало, что кварцевый стержень-волновод длиной 13 см ослабляет интенсивность ФЛ в 4 раза. При этом такие характеристики как максимум длины волны ($\lambda_{ФЛ}^{max} = 461,6 \pm 0,4$ nm) и полная ширина на полувысоте ($FWHM = 79 \pm 0,4$ nm) спектрального пика оставались неизменными в пределах инструментальной погрешности. Поэтому оценку ФЛ характеристик для образцов Mq_3 при отжиге проводили по этим параметрам.

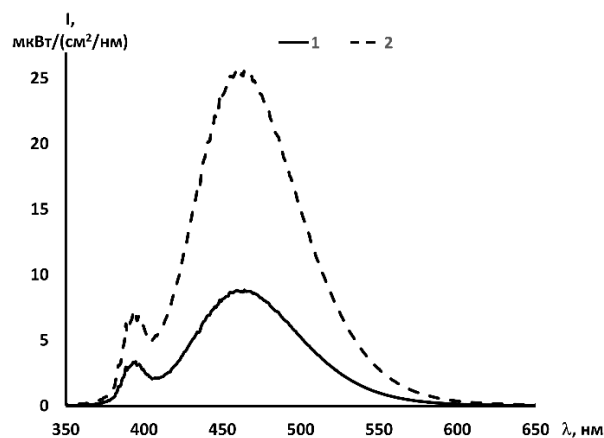


Рис.2 Спектры фотолюминесценции (ФЛ) порошкового люминофора $ZnS:Sn$. Съемка ФЛ произведена: 1 – на открытой поверхности порошка $ZnS:Sn$; 2 – в ячейке из кварцевого стекла.

Объектами исследования были выбраны Gaq_3 и Alq_3 - электролюминофоры, широко используемые [5] в технологии OLED. Съемку спектров ФЛ Mq_3 (Рис.3) проводили при фиксированной T_{Mq_3} до установления постоянных значений $\lambda_{ФЛ}^{max}$ и FWHM при заданных условиях отжига. Время стабилизации величин спектральных характеристик в зависимости от температуры отжига варьировалась от 3 до 10 часов.

В ходе экспериментов обнаружено, что термотушение ФЛ для Mq_3 оказалось существенно меньше, чем для неорганического люминофора ZnS:Sn : при изменении приведенной (к $T_{\text{пл}}$) температуры от 0,425 (293 К) до 0,830 (573 К) интенсивность пика падала всего в 3-5 раз.

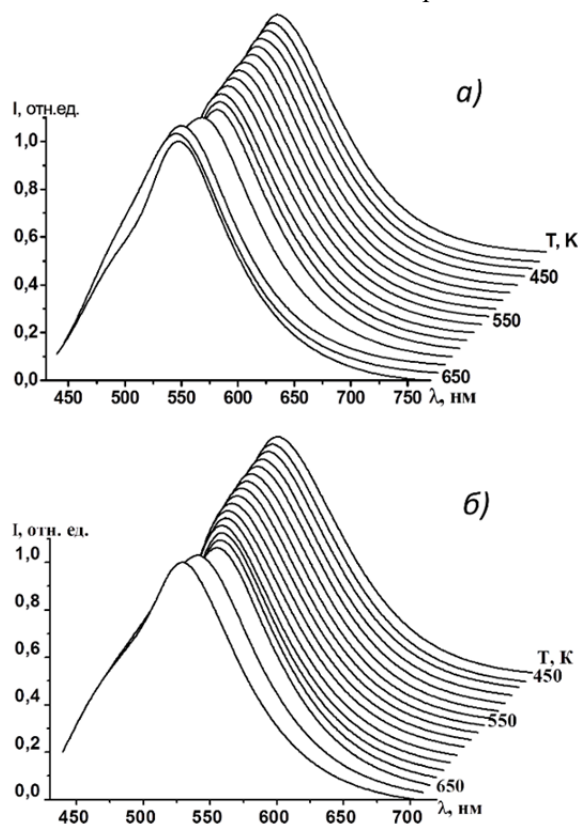


Рис.3 Спектры фотолюминесценции порошковых образцов Gaq_3 (а), и Alq_3 (б), отжигаемых при различных температурах.

На основе полученных результатов изменения спектров ФЛ Gaq_3 и Alq_3 от температуры (Рис.3) была дана обобщенная схема полиморфных трансформаций для Mq_3 , которая в приведенных координатах (к $\lambda_{\text{max}}(\beta)$ – значению максимума длины волны ФЛ для низкотемпературной полиморфной модификации Mq_3) (Рис.4) описывается одной кривой, как и в случае известной картины полиморфных переходов для «закаленных» образцов [6], однако температуры предположительных переходов отличались на 50-100 К.

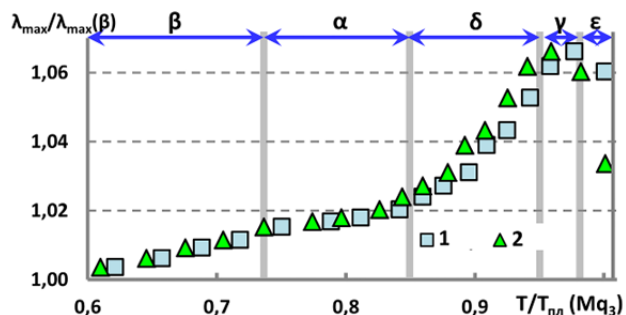


Рис.4. Зависимость относительной интенсивности максимума фотолюминесценции от относительной температуры отжига 1- для Gaq_3 ; 2 - для Alq_3 .

Обнаружено, что в условиях высокотемпературного равновесия некоторые полиморфные модификации существуют в очень малой области температур, в особенности это касается высокотемпературных полиморфных фаз Mq_3 , температуры переходов между которыми близки к температуре плавления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант № 16-32-00763 РФФИ.

Список литературы

1. Tsujimura T. OLED Display Fundamentals and Applications: Wiley Series in Display Technology - Book 25, 1st edition. John Wiley & Sons, 2012. 256 p.
2. Fukushima T. et al. Green- and blue-emitting tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (III) (Alq_3) crystalline polymorphs: preparation and application to organic light-emitting diodes // Organic Electronics. 2012. Vol. 13. №. 12. P. 2985-2990.
3. Rajeswaran M. et al. Structural, thermal, and spectral characterization of the different crystalline forms of Alq_3 , tris (quinolin-8-olato) aluminum (III), an electroluminescent material in OLED technology // Polyhedron. 2009. Vol. 28. №. 4. P. 835-843.
4. Muhammada F.F., Sulaimana K. Effects of thermal annealing on the optical, spectroscopic, and structural properties of tris (8-hydroxyquinolate) gallium films grown on quartz substrates // Materials Chemistry and Physics. 2011. Vol. 129. P. 1152-1158.
5. Kasap S., Capper P. (Edt.). Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. NewYork.: Springer Science+Business Media, In, 2007. 325-342 p.
6. Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Чередниченко А.Г., Хомяков А.В., Аветисов И.Х. // Доклады Академии Наук. 2014. Т. 454. № 2. С.178–180.

УДК 66.097:539.21:628

Карлова Е.В., Конькова Т.В.

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА ФЕНТОНА

Карлова Елена Владимировна, студентка 4 курса факультета технологии неорганических веществ и электрохимических процессов
e-mail: kontat@list.ru

Конькова Татьяна Владимировна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Исследованы особенности окислительной деструкции органических красителей пероксидом водорода в водных растворах в присутствии $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора. Адсорбция красителей на поверхности катализатора в процессе катализа зависит от размера их молекул и в целом положительно влияет на окисление, однако крупные молекулы красителя могут блокировать активные центры катализатора и замедлять процесс окисления.

Ключевые слова: каталитическое окисление, гетерогенные катализаторы, очистка сточных вод.

FEATURES OF OXIDATIVE DESTRUCTION OF ORGANIC DYES USING HETEROGENEOUS FENTON TYPE CATALYSTS

Karlova E.V., Kon'kova T.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The features of oxidative destruction of organic dyes by hydrogen peroxide in aqueous solutions in the presence of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst are studied. Adsorption of dyes on the surface of the catalyst during the catalysis depends on the size of their molecules and generally has a positive effect on the oxidation, however large dye molecules can block the active sites of the catalyst and slow down the oxidation process.

Keywords: catalytic oxidation, heterogeneous catalysts, waste water purification.

В настоящее время вопрос о защите окружающей среды является одним из приоритетных, так как ее загрязнение оказывает существенное негативное влияние на здоровье человека. В воды попадают промышленные и бытовые отходы, содержащие соли различных металлов, яды, пестициды, удобрения, моющие средства, радиоактивные вещества. Одним из источников загрязнения гидросферы являются промышленные сточные воды, содержащие большое разнообразие органических соединений, некоторые из которых являются токсичными. Стоки текстильной промышленности загрязнены рядом разнообразных органических красителей. Уменьшение экологической нагрузки на окружающую среду может быть достигнуто, прежде всего, за счет исключения или резкого снижения сброса вредных веществ в сточные воды.

Среди существующих методов очистки сточных вод каталитическое окисление органических веществ является эффективным методом. Данный процесс является практически необратимым и при наличии подходящих катализаторов позволяет полностью превратить токсичные органические вещества в безвредные продукты углекислый газ и воду. Окисление органических веществ, в том числе красителей, пероксидом водорода с помощью

гетерогенных катализаторов типа Фентона, является одним из перспективных способов обезвреживания сточных вод промышленных предприятий [1-3]. Гетерогенные катализаторы, по сравнению с гомогенными позволяют проводить каталитический процесс в более широком интервале рН. В качестве носителей катализаторов для окислительной деструкции органических токсикантов в водных растворах исследователи применяют различные пористые материалы: углерод, цеолиты, слоистые алюмосиликаты, оксиды алюминия и кремния.

Цель данной работы состояла в исследовании влияния адсорбции органических красителей на поверхности $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора типа Фентона на процесс их окислительной деструкции с помощью пероксида водорода.

Катализатор получали пропиткой по влагоемкости $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором нитрата кобальта с концентрацией 0,2 моль/литр. Далее катализатор сушили при комнатной температуре в течение суток, затем прокаливали в муфельной печи, в 2 часа при 600°C скорость нагрева 5 град./мин. Содержание активного компонента (кобальта) в полученном катализаторе в пересчете на металл составило 0,44 %мас..

Окисление органических красителей проводили на модельных водных растворах объемом 100 мл и

начальной концентрацией ≈ 10 мг/л при 60°C и $\text{pH}=6$ в термостатируемом реакторе периодического действия с мешалкой в течении 60 минут. В качестве объектов окисления исследовали красители анионного типа метиловый оранжевый, синозол и кислотный алый 2Ж, а также катионного типа кристаллический фиолетовый.

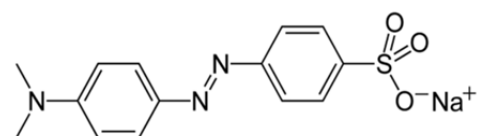
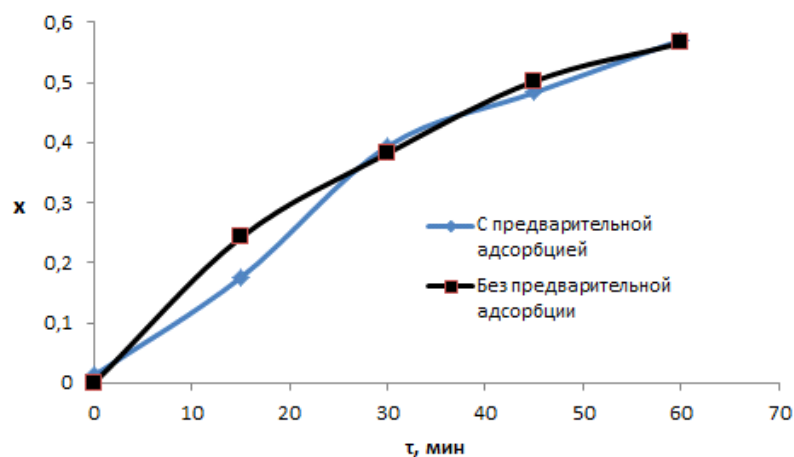
В первом случае навеску катализатора массой 0,5 грамма и 3%-ный раствор пероксида водорода объемом 1 мл загружали в реактор одновременно, стараясь избежать контакта катализатора с красителем без присутствия окислителя. Каждые 15 минут из реактора отбирали пробу объемом 5 мл, в которой определяли содержание красителя и возвращали обратно в реактор.

Во втором случае осуществляли предварительную адсорбцию красителя на поверхности катализатора, для этого через 30 минут после начала контакта красителя с катализатором проводили отбор пробы, после чего добавляли

пероксид водорода. Последующие пробы брали с интервалом 15 минут.

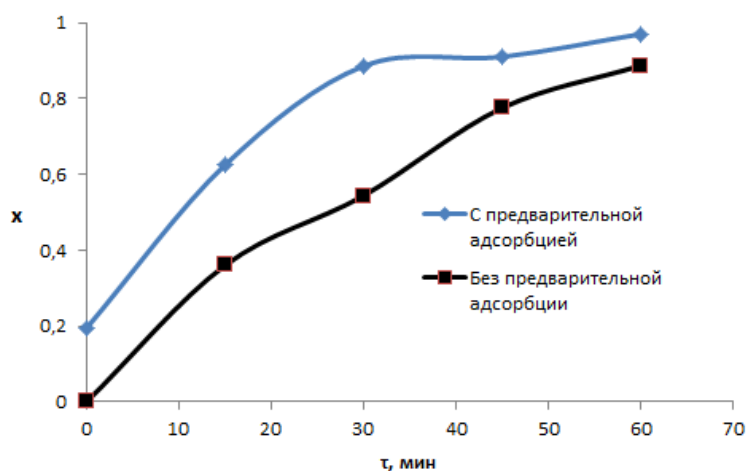
Определение концентрации красителей в процессе окислительной деструкции проводили фотометрическим методом с помощью спектрофотометра ЮНИКО 1201 при соответствующей каждому красителю длине волны.

Исследовано влияние адсорбции красителей на поверхности катализатора в условиях процесса и ее влияние на эффективность окисления. Кинетические кривые обесцвечивания растворов красителей представлены на рис. 1-4. Адсорбция зависит от размера молекулы либо иона сорбируемого вещества, его строения и заряда, а также от заряда поверхности пористого материала и размера пор адсорбента. По данным низкотемпературной адсорбции азота удельная поверхность катализатора составила $225 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер мезопор $3,7 \text{ нм}$. Поверхность катализатора заряжена положительно, о чем можно судить по ξ -потенциалу, величина которого в условиях эксперимента составила порядка $2,5 \text{ мВ}$.

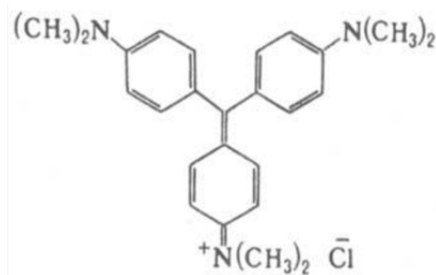


длина волны 460 нм

Рисунок 1. Зависимость степени превращения метилового оранжевого от продолжительности контакта



Структурная формула метилового оранжевого



длина волны 575 нм

Рисунок 2. Зависимость степени превращения кристаллического фиолетового от продолжительности контакта

Структурная формула кристаллического фиолетового

Согласно приведенным данным, величина адсорбции прямо пропорциональна размеру молекулы красителя. Метиловый оранжевый практически не адсорбировался на поверхности катализатора, несмотря на положительный заряд поверхности катализатора. Для синозола адсорбция максимальна и составила 1,2 мг/г катализатора, при этом степень очистки раствора равна 60%. Заряд иона красителя в данных условиях не оказывает существенного влияния на адсорбцию красителя и ее величина определяется преимущественно размером сорбируемой молекулы и соответственно размером пор адсорбента.

Во всех случаях адсорбция положительно влияет на процесс окислительную деструкцию красителей, за исключением кислотного алого 2Ж. Вероятно, в

данном случае происходит блокирование активных центров катализатора молекулами красителя. В целом, при наличии адсорбции красителя на поверхности катализатора уменьшается реакционный путь гидроксил-радикала к молекуле окисляемого вещества, вследствие чего, эффективность процесса окисления возрастает. Анализ растворов после катализа методом сканирующей спектрофотометрии показал, что в исследуемом временном интервале наряду с разрушением хромофорных групп, приводящих к обесцвечиванию раствора, происходит деструкция бензольных колец красителей. Концентрация полупродуктов деструкции, имеющих полосы поглощения в области ниже 250 нм возрастает.

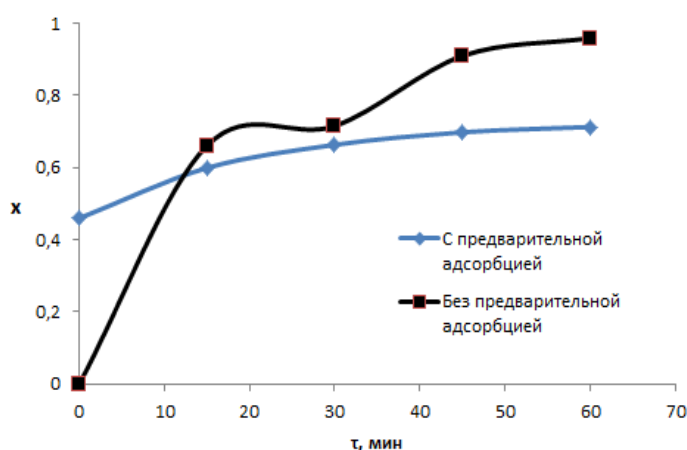


Рисунок 3. Зависимость степени превращения кислотного алого 2Ж от продолжительности контакта

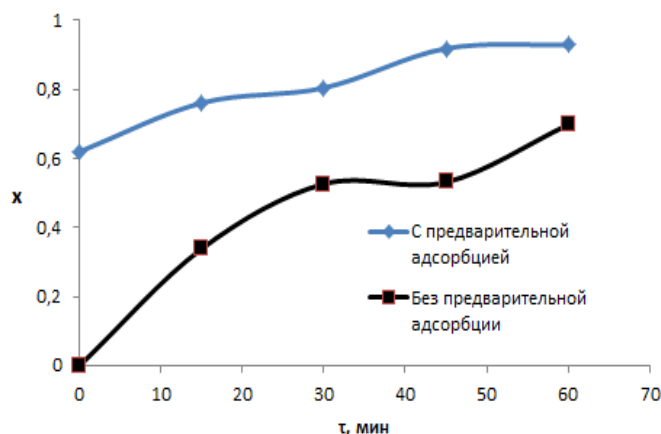
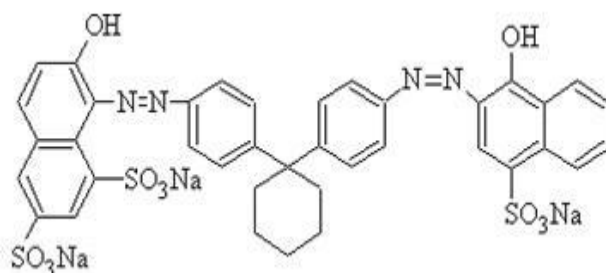


Рисунок 4. Зависимость степени превращения синозола от продолжительности контакта

Таким образом, гетерогенный процесс типа Фентона в присутствии $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора является эффективным методом обезвреживания сточных вод, содержащих органические красители и позволяет осуществлять последующую биологическую обработку.

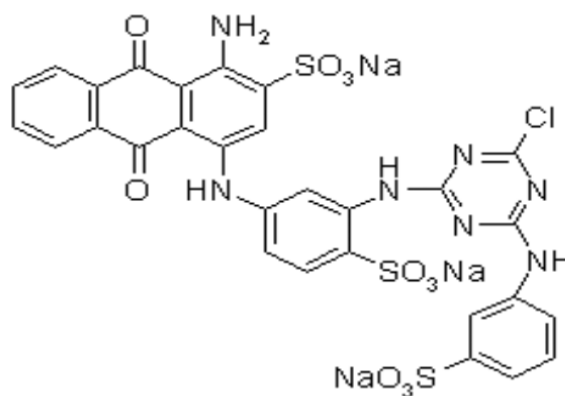
Список литературы

1. Конькова Т.В., Гордиенко М.Г., Алехина М.Б., Меньшутин Н.В. Синтез и каталитические свойства $\text{Fe}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ систем, полученных золь-



длина волны 500 нм

Структурная формула кислотного алого 2Ж



длина волны 595

Структурная формула синозола

гель методом // Ж. Физической химии. 2017. Т. 91. №3. С. 450-454.

2. Конькова Т.В., Просвирин И.П., Алехина М.Б., Скорникова С.А. Кобальтсодержащие катализаторы на основе Al_2O_3 для окислительной деструкции органических красителей в водной фазе // Кинетика и катализ. 2015. Том. 56. №2. С. 207-213.

3. Конькова Т.В., Гордиенко М.Г., Алехина М.Б., Меньшутин Н.В., Кирик С.Д. Катализаторы на основе мезопористого оксида кремния для окисления азокрасителей в сточных водах // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 6. С. 56-61

УДК 517.977.5:541.183

Бурмистрова Н.Н., Иванова Е.Н., Дудолодов А.О., Алехина М.Б.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ АРГОН – КИСЛОРОД С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

Бурмистрова Наталья Николаевна, магистрант 2-ого года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: Burmistrova.natasha1994@yandex.ru;

Иванова Екатерина Николаевна, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Дудолодов Александр Олегович, аспирант 1-ого года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Алехина Марина Борисовна, д.х.н., доцент, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
123514, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

При получении кислорода из воздуха адсорбционным методом его концентрация составляет не более 95.7 об. % (до 4.3 об. % приходится на аргон). Одним из путей повышения чистоты кислорода с целью расширения области применения кислородных адсорбционных установок является синтез адсорбента, селективного в отношении аргона. В настоящей работе исследована способность модифицированных монтмориллонитовых глин сорбировать аргон из его смеси с кислородом. В результате работы, определены равновесные величины адсорбции этих газов и рассчитан коэффициент разделения смеси аргон-кислород на модифицированных глинах.

Ключевые слова: модифицированные глины, монтмориллонит, адсорбция, аргон, кислород, коэффициент разделения.

SEPARATION OF ARGON - OXYGEN MIXTURE WITH THE MODIFIED MONTMORILLONITE CLAY

Burmistrova N.N., Ivanova E.N., Dudoladov A.O., Alekhina M.B.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In the production of oxygen from the air by the adsorption method, its concentration is not more than 95.7 vol. % (up to 4.3% by volume is in argon). One way to increase the purity of oxygen in order to expand the field of application of oxygen adsorption plants is the synthesis of an adsorbent selective for argon. In the present work, the ability of modified montmorillonite clays to adsorb argon from its mixture with oxygen is studied. As a result of the work, the equilibrium values of the adsorption of these gases were determined and the separation factor of the argon- oxygen mixture on the modified clays was calculated.

Keywords: modified clays, montmorillonite, adsorption, argon, oxygen, separation factor.

Необходимость в автономном обеспечении производств кислородом способствует развитию адсорбционного метода разделения воздуха. Максимально возможная чистота кислорода, получаемого в адсорбционных установках, составляет 95.7 об. % (4.3 об. % приходится на аргон) [1]. Однако вследствие близости адсорбционных свойств аргона и кислорода чрезвычайно сложно разделить их смесь на существующих промышленных адсорбентах. Увеличение чистоты кислорода способствовало бы расширению области применения кислородных адсорбционных установок [2-4].

Для удаления примесного аргона актуальным является синтез высокоактивных в отношении аргона адсорбентов. По результатам наших исследований одним из перспективных материалов, проявивших селективность к аргону, оказалась столбчатая (пиллар-) глина на основе

монтмориллонита [5]. Схема кристаллической структуры монтмориллонита приведена на рис. 1.

Синтез пиллар-глин или PILC-сорбентов (pillared interlayer clay-сорбентов) на основе слоистых силикатов и основных солей алюминия, титана, хрома и др. был осуществлен в 70-е годы прошлого века [6]. Суть метода пилларирования заключается в обмене межслоевых катионов глины на полигидроксокаатионы различной природы (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} и др.). При последующей термообработке, комплексные катионы переходят в соответствующие оксиды металлов, которые, действуя как опоры, фиксируют на определённом расстоянии силикатные слои.

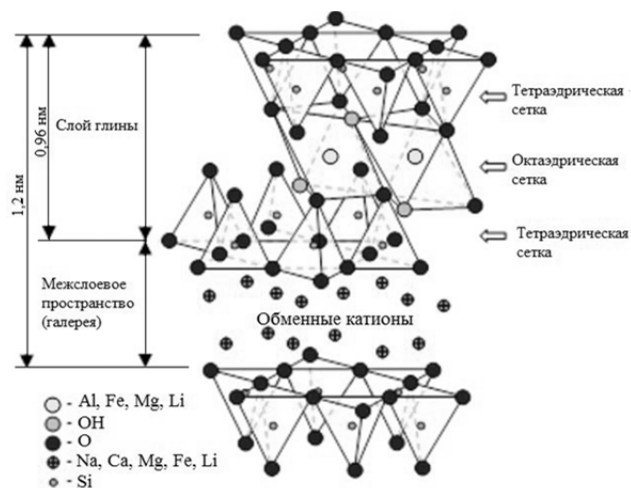


Рис.1. Схема кристаллической структуры монтмориллонита

В качестве исходного материала использовалась глина Таганского месторождения (Республика Казахстан) с содержанием монтмориллонита 90-98%, предоставленная ООО «Алтайская сырьевая компания».

Для определения условий модифицирования образцов монтмориллонитовой глины с целью получить материал, обладающий селективностью к аргону, применили метод планирования эксперимента. Подробно использованная нами методика пилларирования глин описана в [7]. Области исследования параметров процесса (соотношения реагентов, температуры) были выбраны на основании литературных данных и предварительных экспериментальных исследований [8-9].

Результаты элементного анализа исходной глины и модифицированных образцов показали, что модифицирование монтмориллонита привело к удалению из материала катионов Ca^{2+} и Na^+ , которые являются активными центрами сорбции кислорода. Это способствовало повышению селективности адсорбентов Al-PILC к аргону.

Равновесные емкости по кислороду и аргону были определены на основании кинетических кривых адсорбции этих газов при 25°C и атмосферном давлении, снятых на волюмометрической установке.

Пример кинетических кривых адсорбции аргона и кислорода для образца №4 Al-PILC, полученных на волюмометрической установке при 25°C и 0.1 МПа приведен на рис. 2.

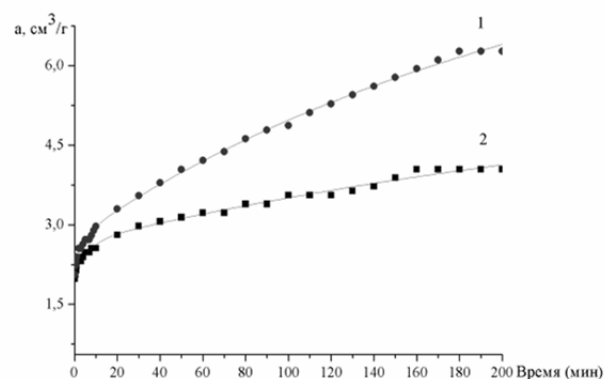


Рис.2. Кинетические кривые адсорбции кислорода и аргона при 25°C и атмосферном давлении, полученные волюмометрическим методом на образце №4 Al-PILC: 1- Ar, 2-O₂

Как видно из рис. 2, для образца № 4 Al-PILC характерны более высокая скорость адсорбции аргона и существенно более высокое значение равновесной емкости аргона по сравнению с кислородом.

Значения коэффициентов разделения рассчитывали, как соотношение равновесных величин адсорбции аргона и кислорода при 25°C и 0.1 МПа.

Также на объемной установке Nova 1200e (Quantachrome, США) были получены изотермы адсорбции азота при 77 K на образцах исходной и модифицированных глин. После модифицирования образцы глины обладали микропористой структурой. Результаты показали, что экспериментальные данные по адсорбции азота на пилларированных образцах глин во всем диапазоне значений относительного давления описываются уравнением Дубинина-Радускевича.

Структурно-энергетические характеристики, равновесные величины адсорбции аргона и кислорода и коэффициенты разделения смеси аргон-кислород для образцов исходной и модифицированной глины приведены в таблице 1. У всех модифицированных образцов произошло существенное изменение их пористой структуры по сравнению с исходной глиной. Увеличилось значение удельной поверхности и объема микропор (в 2-3 раза), за исключением образца № 8 (Cr/Al-PILC). Наибольшее значение коэффициента разделения смеси аргон-кислород было получено на образце №4.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики, и коэффициенты разделения смеси Ar – O₂ образцов глин

№	Образец	S _{уд} , м ² /г	E ₀ , кДж/моль	W ₀ , см ³ /г	V _s - W ₀ , см ³ /г	Равновесная адсорбция (25°С и 0,1 МПа), см ³ /г		Кр Ar/O ₂
-	Исходная глина	78	12.4	0.04	-	O ₂	Ar	-
1	Al-PILC	243	15.1	0.12	0.03	4.99	3.72	0.7
2	Al-PILC	268	14.5	0.13	0.04	5.09	5.91	1.2
3	Cr/Al-PILC	192	12.0	0.09	0.03	2.85	3.58	1.3
4	Al-PILC	236	13.0	0.12	0.03	4.04	6.27	1.5
5	Cr/Al-PILC	247	11.9	0.12	0.03	5.44	5.62	1.0
6	Cr/Al-PILC	237	13.5	0.12	0.02	5.62	5.25	0.9
7	Al-PILC	184	14.5	0.09	0.04	5.20	6.44	1.2
8	Cr/Al-PILC	95	11.0	0.04	0.03	5.60	3.70	0.7
9	Cr/Al-PILC	204	12.2	0.10	0.03	3.27	4.16	1.3
10	Cr/Al-PILC	196	13.8	0.10	0.02	3.91	3.88	1.0
11	Al-PILC	209	14.6	0.10	0.03	5.83	6.85	1.2
12	Al-PILC	231	14.4	0.12	0.02	6.06	7.36	1.2

Методом пилларирования из природной монтмориллонитовой глины синтезирован адсорбент Al-PILC, обладающий селективностью в отношении аргона и предназначенный для удаления аргона из смеси с кислородом. Показано, что удаление катионов кальция и натрия из межпакетного пространства монтмориллонита при его модифицировании приводит к возрастанию адсорбции аргона по сравнению с кислородом.

Список литературы

1. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы: учеб. для вузов. — М.: КолосС, 2009. — 183 с.
2. Степанова М.А. Выбор газа для лазерной резки металла // Специализированный журнал «РИТМ». — 2012. — Т. 72, № 4. — С. 102-104.
3. Акулов А.К. Производство кислорода 95% и 99% из воздуха методом короткоциклового безнагревной адсорбции // Сфера. Нефть и газ. — 2014. — Т. 42, № 4. — С. 38-42.
4. Васильев А.А. Эффективность применения чистого кислорода при лазерной резке углеродистых низколегированных сталей // Индустрия. — 2010. — Т. 98, № 4. — С. 44-45.
5. Адсорбция макрокомпонентов воздуха на цеолитах и минеральных адсорбентах / Вахружева Е. М [и др.] // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. — 2013. — Т. 27, № 7 (147). — С. 80-84.
6. Brindley G.W., Sompels R.E. Preparation and properties of some hydroxy-aluminum beidellites // Clays and Minerals. — 1977. Vol. 12. № 3. — P. 229-237.
7. Слоистые алюмосиликаты со столбчатой структурой для очистки сточных вод / Конькова Т.В. [и др.] // Перспективные материалы. — 2013. — № 2. — С. 58-63.
8. Модифицирование монтмориллонитовой глины для адсорбционного разделения воздуха / Иванова Е. Н [и др.] // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. — 2014. — Т. 28, № 6 (155). — С. 19-21.
9. Алехина М.Б, Иванова Е.Н., Бурмистрова Н.Н. Адсорбенты для разделения аргона и кислорода на основе пилларированных монтмориллонитовых глин // «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности»: материалы III Всероссийской конференции с международным участием (Москва, 17-21 окт. 2016 г.). — Москва, 2016. — С. 169-170.

УДК 541.183.1:66.071.6

Губайдуллина Г.Ф., Алехина М.Б., Иванова Е.Н.

ЦЕОЛИТЫ ТИПА Y С НАНОЧАСТИЦАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ АРГОН-КИСЛОРОД

Губайдуллина Гузель Фанисовна, обучающийся 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов.

Алехина Марина Борисовна, д.х.н., доцент, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, e-mail: mbalekhina@yandex.ru

Иванова Екатерина Николаевна, аспирант факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9

В связи с необходимостью получения кислорода высокой чистоты (более 95%) актуальной задачей в настоящее время является подбор эффективного адсорбента, селективного по отношению к аргону. Цеолиты типа Y, подвергшиеся ионному обмену с раствором соли серебра с последующим восстановлением до наночастиц серебра, обладают селективностью по отношению к аргону и, в связи с этим, имеют потенциал для использования в установках короткоциклового безнагревной адсорбции для производства кислорода с чистотой больше, чем 95%.

Ключевые слова: цеолиты; адсорбция; разделение; аргон; кислород.

ZEOLITES OF TYPE Y WITH NANOPARTICLES OF TRANSITION METALS FOR THE SEPARATION OF GAS MIXTURE ARGON-OXYGEN

Gubaydullina G.F., Alekhina M.B., Ivanova E.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In connection with the necessity of producing oxygen of high purity (over 95%) urgent task at present is the selection of an effective adsorbent which is selective in relation to the argon. Zeolites of type Y, subjected to ion exchange with a solution of silver salt, followed by reduction to silver nanoparticles possess selectivity towards argon, and therefore, have the potential for use in installations of pressure swing adsorption to produce oxygen with a purity of more than 95%.

Keywords: zeolites; adsorption; separation; argon; oxygen.

Короткоцикловая безнагревная адсорбция (КБА) применяется при получении кислорода в установках небольшой производительности, при этом метод не позволяет получить кислород с концентрацией более 95 об. % (до 5 об. % приходится на аргон) [1]. Увеличение концентрации получаемого кислорода позволило бы расширить область применения адсорбционных кислородных установок. Существуют технологические решения данной проблемы, но они ведут к усложнению схемы установок и существенному увеличению удельных затрат. В связи с этим, актуальной задачей является поиск адсорбента, эффективного для разделения смеси кислород - аргон.

Разделение кислорода и аргона основано на различном механизме адсорбции. Необходимо было получить микропористый адсорбент, поверхность которого была бы энергетически однородна, что способствовало бы преимущественной адсорбции аргона за счет дисперсионных сил, вследствие его большей массы по сравнению с кислородом [2]. Для

этого активные центры сорбции кислорода (катионы металлов, гидроксильные группы и др.) нужно было удалить с поверхности адсорбента или их экранировать.

Одним из перспективных методов получения адсорбентов, селективных к аргону при адсорбции из его смеси с кислородом, по нашему мнению, является модифицирование цеолитов наночастицами переходных металлов [3].

В работе цеолиты типа Y модифицировали наночастицами переходных металлов (Ce, Zr, Ag) с целью экранирования активных центров поверхности цеолита.

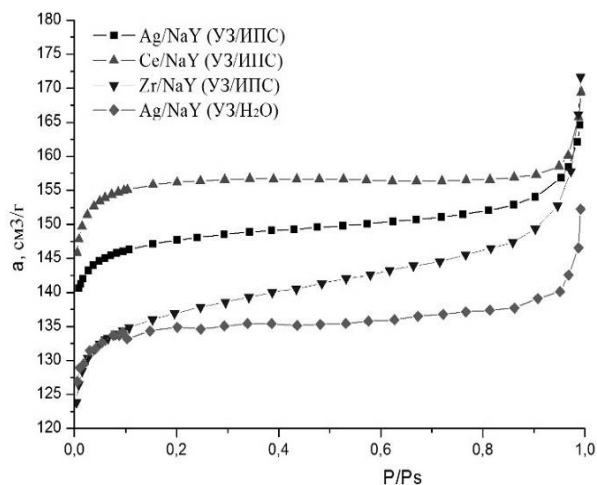
Модифицирование промышленного цеолита NaY проводили путем однократного ионного обмена с растворами солей металлов с последующим восстановлением ионов металла до наночастиц в двух жидких средах (дистиллированной воде и изопропиловом спирте) под действием ультразвука.

В таблице 1 приведены сокращенные названия образцов и условия их модифицирования.

Таблица 1. Обозначения модифицированных образцов цеолитов

Обозначение образца	Условия модифицирования
Ag/NaY (УЗ/ИПС)	Ионный обмен с раствором AgNO_3 и восстановление воздействием ультразвуком в изопропиловом спирте (ИПС)
Ce/NaY (УЗ/ИПС)	Ионный обмен с раствором $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и восстановление воздействием ультразвуком в ИПС
Zr/NaY (УЗ/ИПС)	Ионный обмен с раствором $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и восстановление воздействием ультразвуком в ИПС
Ag/NaY (УЗ/ H_2O)	Ионный обмен с раствором AgNO_3 и восстановление воздействием ультразвуком в дистиллированной воде

На рисунке 1 приведены изотермы адсорбции азота при 77 К на всех полученных образцах цеолитов. Как видно из рисунка, изотермы адсорбции имеют выпуклую форму, характерную для микропористых адсорбентов.

**Рис. 1. Изотермы адсорбции азота при 77 К на образцах цеолитов NaY, модифицированных наночастицами переходных металлов.**

Методом просвечивающей электронной микроскопии были определены фактические размеры частиц металлов и их распределение на образце Ag/NaY (УЗ/ИПС) (рис. 2).

Размер частиц для Ag/NaY (УЗ/ИПС) составлял от 1 до 20 нм, основная часть из которых находится в диапазоне от 3 до 5 нм. Обнаруженные кластеры серебра имеют размеры 10-15 нм (рис. 2).

По данным, полученным из изотерм адсорбции азота, были рассчитаны текстурно-энергетические характеристики образцов (таблица 2). В таблице 2 X_M – содержание переходного металла в образцах.

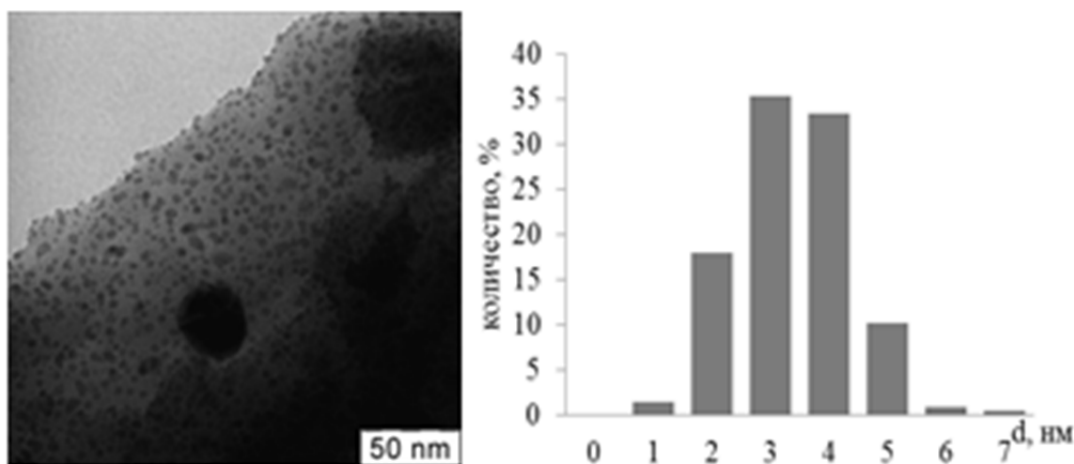
**Рис. 2. Микрофотография и гистограмма распределения частиц по размерам на образце Ag/NaY (УЗ/ИПС).**

Таблица 2. Структурно-энергетические и адсорбционные характеристики образцов цеолитов

Образец	X_M , мас. %	E_0 , кДж/моль	W_0 , см ³ /г	V_s , см ³ /г	$a_{\text{равн}}$, см ³ /г		K_p Ar/O ₂
					O ₂	Ar	
NaY	-	36,8	0,28	0,29	3,8	3,5	0,9
Ag/NaY (УЗ/ИПС)	24,5	21,0	0,24	0,26	5,6	8,2	1,5
Ag/NaY (УЗ/H ₂ O)	35,8	32,4	0,21	0,23	5,0	6,5	1,3
Ce/NaY (УЗ/ИПС)	8,5	30,8	0,24	0,26	3,8	4,1	1,1
Zr/NaY (УЗ/ИПС)	0,6	26,9	0,21	0,27	12,7	12,3	1,0

По полученным данным видно, что у всех модифицированных образцов удельная поверхность снизилась на 15-20 %. Объем микропор и суммарный объем микро- и мезопор уменьшились так же на 20-30 %. Это снижение связано с тем, что, наночастицы Ag, Ce, Zr, полученные в ходе обработки УЗ, располагаются в микропорах цеолита.

Равновесные емкости по кислороду и аргону на полученных адсорбентах были определены волюмометрическим методом. Значения коэффициента разделения (K_p) смеси аргон-кислород были рассчитаны как соотношение равновесных величин адсорбции аргона и кислорода.

По полученным данным наибольшую селективность к аргону наблюдали на образцах Ag/NaY(УЗ/ИПС) и Ag/NaY(УЗ/H₂O), содержащие 24,5 и 35,8 мас. % Ag, соответственно.

Образец Ce/NaY (УЗ/ИПС) не проявил селективности к аргону, возможно из-за небольшого содержания наночастиц церия (8,5 мас. %).

Адсорбция кислорода и аргона резко выросла на образце Zr/NaY (УЗ/ИПС), содержащем 0,65 мас. % циркония, причем значение равновесной величины адсорбции кислорода было немного большим по сравнению с аргонem.

Таким образом, модифицирование цеолитов NaY переходными металлами позволило повысить сорбционные емкости образцов, как по кислороду, так и по аргону. Наибольшим коэффициентом

разделения обладал образец NaY, модифицированный путем ионного обмена на Ag⁺ с последующим восстановлением ультразвуком в ИПС до наночастиц серебра, коэффициент разделения смеси аргон-кислород составил 1,5.

В ходе исследования были сделаны выводы, что адсорбенты, подвергшиеся ионному обмену с раствором соли серебра с последующим восстановлением до наночастиц серебра, обладают селективностью по отношению к аргону и, в связи с этим, имеют потенциал для использования в установках КБА для производства кислорода с чистотой больше, чем 95%.

Список литературы

1. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолосС, 2009. 183 с.
2. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
3. Белякова Л.Д. и др. Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами никеля, полученными в обратных мицеллах под действием γ -облучения, по данным газовой хроматографии // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 2. С. 177-182.

УДК 661.865.5:66.097.5

Конева Е.А., Либерман Е.Ю., Загайнов И.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ $M/Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$, ГДЕ $M - Pt, Pd, Pt-Pd$, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ CO **Конева Елена Александровна**, студентка I курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: lenakoneva2009@yandex.ru;**Либерман Елена Юрьевна**, к.х.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Загайнов Игорь Валерьевич, к.х.н., научный сотрудник ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Россия, Москва*Синтезированы высокодисперсные катализаторы $M/Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$, где $M - Pt, Pd, Pt-Pd$. Показано, что допирование диоксида церия ионами Ti^{4+} , Zr^{4+} , Gd^{3+} приводит к развитию пористой структуры. Проведены исследования методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, адсорбции азота. Полученные катализаторы проявляют высокую каталитическую активность в реакции окисления CO .***Ключевые слова:** твердые растворы, диоксид церия, каталитическая активность, окисление CO .**INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY $M / Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$, WHERE $M - Pt, Pd, Pt - Pd$, IN THE REACTION OF OXIDATION OF CO**

Koneva E.A., Liberman E.Y., Zagainov I. V.*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

* A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Moscow, Russia

*Highly dispersed catalysts $M / Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$, where $M - Pt, Pd, Pt-Pd$, are synthesized. It is shown that doping of cerium dioxide with Ti^{4+} , Zr^{4+} , Gd^{3+} ions leads to the development of a porous structure. Studies were carried out using X-ray phase analysis, transmission electron microscopy, and nitrogen adsorption. The resulting catalysts exhibit high catalytic activity in the oxidation of CO .***Keywords:** solid solutions, cerium dioxide, catalytic activity, oxidation of CO .

В связи с антропогенной активностью на протяжении двадцатого века произошло значительное ухудшение состояния окружающей среды. Основным видом воздействия индустриальной промышленности на состояние атмосферы является загрязнение воздуха вредными выбросами, которое происходит в результате попадания в него продуктов сгорания топлива, выхлопных газов автомобильного транспорта, выбросов газообразных и взвешенных веществ от различных производств.

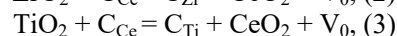
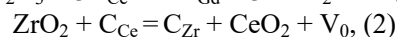
Каталитический метод – один из наиболее перспективных способов очистки атмосферы от техногенных выбросов. Он основан на химическом превращении токсичных компонентов в нетоксичные на поверхности катализаторов. Этот метод используется для очистки газов от оксидов азота, серы, углерода и от органических примесей.

Современные исследования показывают, что катализаторы, в состав которых входит диоксид церия, способны уменьшить содержание металлов платиновой группы (Pt, Pd, Rh, Ru). Главная особенность CeO_2 проявляется в том, что структура диоксида церия, не подвергаясь изменениям, может использовать большую часть кислородных вакансий [1]. При частичном удалении кислорода в структуре CeO_2 возникают вакансии O^- , остальные электроны могут быть локализованы в полосе проводимости

или распределены среди нескольких катионов $Ce^{\delta+}$, окружая их так, что создается вакансия O^- , либо они локализуются на Ce^{4+} , формируя Ce^{3+} .

Введение таких добавок, как Zr^{4+} , Ti^{4+} и Gd^{3+} повышает каталитическую активность катализаторов. Использование промотирующих ионов дает возможность увеличить дисперсность активных центров, стабильность поверхностных структур и подвижность кислорода в реакции окисления CO .

Образование твердого раствора на основе кристаллической решетки диоксида церия [2] приводит к развитию пористой структуры, в частности, к росту удельной поверхности, что связано с образованием дефектов и анионных вакансий (уравнения (1) – (3)):



где C_{Ce} – позиция Ce в кристаллической решетке диоксида церия;

C_{Gd} , C_{Zr} , C_{Ti} – позиция гадолиния, циркония, титана соответственно в кристаллической решетке диоксида церия;

V_0 – вакансия кислорода O^- .

Целью данной работы является получение и исследование каталитических свойств $M/Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$, где М - Pt, Pd, Pt-Pd, а также исследование активности полученных каталитических систем в реакции окисления СО.

Для получения твердого раствора $Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$ использовали метод соосаждения малорастворимых соединений с последующим термическим разложением. Получение образца проводили путем смешения нитратов церия (III), циркония, гадолиния и хлорида титана (IV). Соответствующие количества солей растворяли в 500 мл дистиллированной воды, содержащей азотную кислоту ($pH = 2$) с получением конечных концентраций 0,04 М. Затем осаждение проводили путем добавления водного раствора аммиака при 30 °С при перемешивании до достижения $pH=10$. Обработка ультразвуком (частота 35 кГц, мощность 150 Вт, сапфир УЗВ-4,0) использована при растворении соли в дистиллированной воде (10 мин) и осадка (10 мин). Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой ($H_2O / C_2H_5OH = 9$ об.), сушили при 150 °С в течение 12 ч, и прокаливали при нагревании со скоростью 4 °С / мин от комнатной температуры до 500 °С и выдерживали при 500 °С в течение 1 ч в муфельной печи.

Для получения нанесенных катализаторов $M/Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$, где М - Pt, Pd, Pt-Pd использовали метод пропитки с ацетилацетонатами соответствующих платиновых металлов. Расчетное количество прекурсора растворяли в хлористом метиле. Смесь носителя и раствора металлоорганического комплекса выдерживали при температуре кипения растворителя (38°С), постоянно перемешивали до полного удаления растворителя. Затем образцы прокаливали в атмосфере воздуха при температуре 300 °С в течение 2 ч, затем проводили восстановление в азотоводородной смеси при температуре 350 °С в течение 2 ч.

Фазовый состав исследовали методом рентгеновской дифракции. Для исследований использовали дифрактометр (ДРОН-3М, Россия) с $CuK\alpha$ излучением. Размер частиц рассчитывали по уравнению Шеррера, количественный анализ фазы - по методу Ритвельда.

Текстурные характеристики катализаторов определяли по адсорбции азота при 77К (TriStar

3000 Micromeritics). Образцы дегазировали при 120 °С в течение 5 ч перед измерением. Удельную поверхность $S_{уд}$ рассчитывали по методу БЭТ. Для определения параметров пористой структуры использовали метод ВЖН.

Определение дисперсных характеристик были проведены методом электронной микроскопии на JEOL-912AB LEO с ускоряющим напряжением 100 кВ, а также на Tescan VEGAII LEO 1420 с ускоряющим напряжением 20 кВ, оборудованном рентгеновским спектрометром (EDS) INCA Energy 300.

Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления СО исследовали в реакторе проточного типа. В U-образной кварцевый реактор загружали 0,3 г катализатора. Каталитические эксперименты проводили при объемной скорости газовой смеси 60 мл/мин в интервале температур 20 – 150 °С. Температуру в реакционной зоне реактора определяли с помощью термпары, расположенной в центре каталитического слоя. Модельные газовые смеси имели следующий состав (об.%): СО – 1,0; O₂ – 2,0; N₂ – баланс. Концентрацию оксида углерода(II) и кислорода определяли на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М.

Степень превращения оксида углерода(II) рассчитывали по формуле (4):

$$\alpha = \frac{c_0 - c_T}{c_0} \cdot 100 \%, (4)$$

где c_0 – концентрация СО на входе в реактор, об.%;
 c_T – текущая концентрация СО, об.%.
Результаты РФА показали соответствие

рефлексов кубической фазе CeO_2 с параметром кубической решетки $a = 5,411$ (Fm3m, JCPDS-34-0394). Из этого следует, что происходит образование твердых растворов. Введение Zr^{4+} , Ti^{4+} и Gd^{3+} в диоксид церия приводит к небольшому уменьшению параметра ячейки (таблица 1), с увеличением содержания легирующих примесей в смешанном оксиде.

На рис.1 приведены результаты измерения каталитической активности образцов. Из результатов исследования следует вывод, что полученные катализаторы проявляют высокую активность.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики $M/Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$, где М – Pt, Pd, Pt-Pd.

Нанесенный компонент	Размер кристаллитов, нм	Параметр, а, Å	Микродеформация, е(%)
Pt	94	5,402	0,245
Pd	95	5,404	0,265
Pt-Pd	95	5,402	0,301

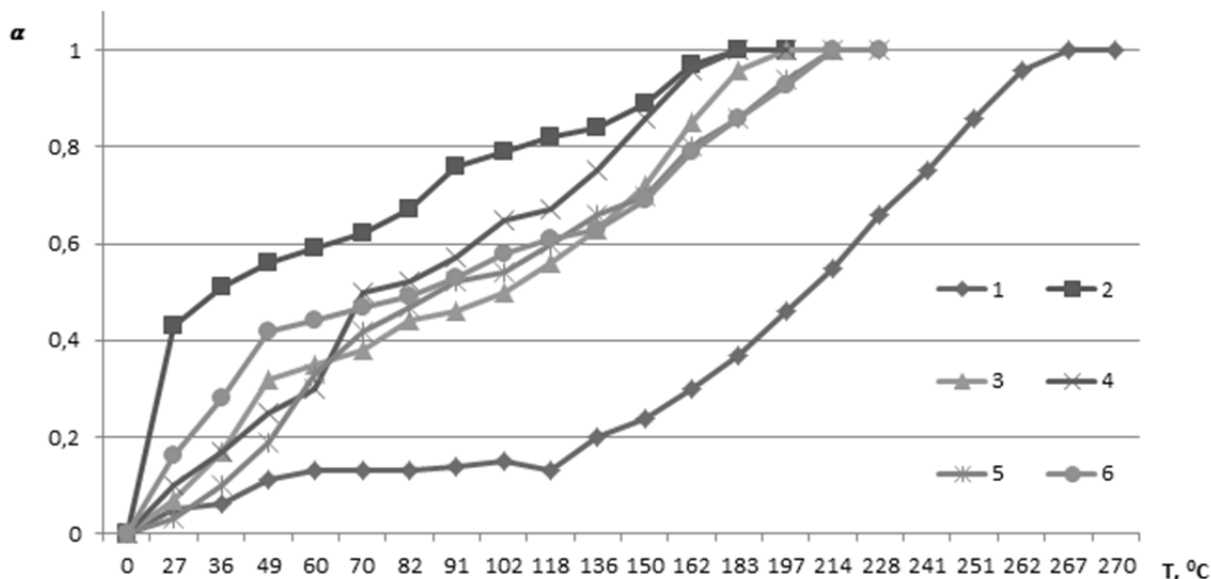


Рис. 1. Зависимость степени превращения от температуры окисления в присутствии катализаторов: 1 – 1% Pt окисл.; 2 – 1% Pt восп.; 3 – 1% Pd окисл.; 4 – 1% Pd восп.; 5 – 1% Pt-Pd окисл.; 6 – 1% Pt-Pd восп.

По данным электронной микроскопии в образце присутствуют агломерированные наноструктуры, состоящие из частиц неправильной формы (рис.2). Образцы состояли из больших плит монокристаллических агрегатов. Элементный анализ поверхности (EDS) показал соответствие стехиометрическому составу композитов.

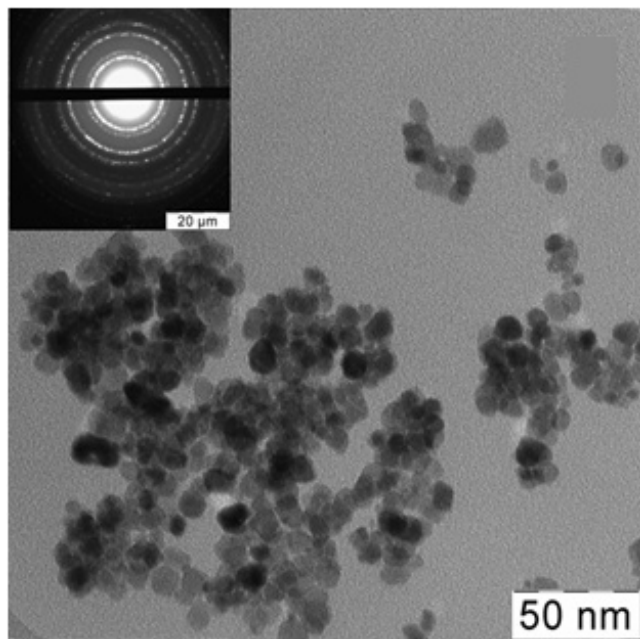


Рис.2. Микрофотография ПЭМ.

Полученные катализаторы также были исследованы в качестве носителей для платиновых металлов: палладия, платины, платины-палладия. Таким образом, на основании проведенных исследований, можно сделать вывод, что синтезированные катализаторы проявляют высокую каталитическую активность в реакции окисления CO.

Список литературы

1. Иванова А.И. Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO_2 // Кинетика и катализ. 2009. т.50. №6. С. 831 – 849.
2. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М.: Мир, 1974. – 504 с.

УДК 541.128.13:621.2/6

Либерман Е.Ю., Ванчурин В.И., Грунский В.Н., Конькова Т.В., Алехина М.Б.

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ В ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**Либерман Елена Юрьевна**, канд. хим. наук, доцент. E-mail: el-liberman@mail.ru**Ванчурин Виктор Илларионович**, доктор техн. наук, профессор. E-mail: vanchourin@mail.ru**Грунский Владимир Николаевич**, доктор техн. наук, профессор. E-mail: oxi@muctr.ru**Конькова Татьяна Владимировна**, канд. техн. наук, доцент. E-mail: kontat@list.ru**Алехина Марина Борисовна**, доктор хим. наук, профессор. E-mail: mbalekhina@yandex.ruРоссийский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Гетерогенный катализ является одним из наиболее наукоемких направлений, которое развивается на стыке химии, физики, материаловедения и биологии. В Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева разработаны учебные планы обучения магистров по направлению 18.04.01 "Химическая технология", которые включают в себя исследование кинетики гетерогенных каталитических реакций, научные основы приготовления катализаторов, методы физико-химического анализа, чтобы обеспечить высокое качество теоретических знаний и умений для решения практических задач.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, образование, магистратура;

HETEROGENEOUS CATALYSIS IN TECHNOLOGY OF INORGANIC SUBSTANCES

Lieberman E. J., Vanchurin V. I., Grunsky V. N., Kon'kova T. V., Alekhina M. B.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

The heterogeneous catalysis is one of the most knowledge-intensive areas developing at the interface of chemistry, physics, materials science and biology.

In D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia developed the curriculum of masters in 18.04.01 "Chemical technology", which include the study of kinetics of heterogeneous catalytic reactions, scientific bases for the preparation of catalysts, methods of physicochemical analysis to ensure high quality of theoretical knowledge and skills to solve practical problems.

Keywords: heterogeneous catalysis, education, master's

На сегодняшний день гетерогенный катализ является одной из самых наукоемких и перспективных фундаментальных областей, которая развивается на стыке химии, физики, математики и биологии. Устойчивый рост в перерабатывающих отраслях связан с широким применением катализаторов. Общий объем мирового рынка катализаторов оценивают примерно в 17,5 млрд. долл. США/год, в России — около 15 млрд. руб./год. Доля каталитических процессов в нефтехимии и нефтепереработке составляет 95—100 % в США и 70—80 % в России [1]. Велика роль катализа также в решении проблем охраны окружающей среды и энергетики. Несмотря на то, что производство катализаторов в РФ давно отнесено к так называемым критическим технологиям, доля импортных катализаторов, поставляемых в страну, неизменно растет и составляет для различных отраслей от 60 % (азотная промышленность) до 90 % (получение бензинов) [2].

С недавних пор наметилась позитивная тенденция развития катализаторной отрасли. Правительство РФ признало, что катализаторы являются стратегическими продуктами, и именно они несут в себе основную научную составляющую технологического процесса и определяют эффективность производства. В России создаются

перспективные технологии с применением новых катализаторов. Для успешной конкуренции с западными технологиями, генерации и продвижения инновационных разработок нужны подготовленные профессиональные и научные кадры.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева осуществляется подготовка магистров по направлению 18.04.01 «Химическая технология» по программам «Инжиниринг энерго- и ресурсосбережения в химической технологии», «Технология неорганических веществ». Профильная специализация и выпускная научно-исследовательская работа реализуются на кафедрах общей химической технологии и технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

На кафедре общей химической технологии преподается дисциплина «Гетерогенный катализ». На кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов преподаются дисциплины «Гетерогенно-каталитические процессы в технологии неорганических веществ», «Научные основы синтеза катализаторов», «Современные проблемы каталитической очистки сточных вод и газовых выбросов».

Комплекс дисциплин, преподаваемых в РХТУ им. Д.И. Менделеева, обеспечивает

фундаментальную подготовку магистрантов в области современных гетерогенно-каталитических процессов. В процессе изучения дисциплин дается краткий исторический обзор основных достижений в области гетерогенного катализа, в частности в технологии неорганических веществ, а также роль катализа в развитии смежных отраслей промышленности. Изучаются общие сведения о природе действия катализаторов, основные понятия катализа и закономерностях его протекания. Рассматриваются физическая и химическая адсорбция, различия в механизмах вышеуказанных явлений. Содержимое дисциплин охватывает основные теории гетерогенного катализа, раскрывает механизмы каталитических реакций, правила вывода и анализа кинетических уравнений, показывает влияние химического, фазового состава, текстуры, поверхностных свойств и реакционной среды на каталитическую активность, знакомит с типами гетерогенных катализаторов и научными основами их приготовления. Излагаются принципы составления кинетических уравнений. Рассматриваются физико-химические методы идентификации катализаторов и исследования кинетики каталитических реакций, основные принципы рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, инфракрасной и Рамановской спектроскопии, методов *in situ*. Изучаются основные типы каталитических процессов: кислотно-основной катализ, окислительно-восстановительный, катализ на металлах, катализ на оксидах. При исследовании химического процесса внутри зерна и в слое катализатора, расчете и оптимизации режима в промышленных реакторах происходит привитие и закрепление навыков математического моделирования, как метода научного познания. Рассматриваются каталитические реакторы для промышленных процессов, оптимальные тепловые режимы и схемы реакторов для осуществления простых и сложных реакций.

В процессе изучения курсов магистранты осваивают научный подход к синтезу эффективных катализаторов и физико-химических методов исследования активности и других свойств гетерогенных катализаторов. Важное место в подготовке магистров отведено применению гетерогенного катализа в защите окружающей среды и экологической безопасности химических производств.

Каждый из курсов читается в течение одного семестра, включает лекционный курс, практические занятия и лабораторные работы. Контроль успеваемости магистрантов проводится по рейтинговой системе. Курсы построены по модульному принципу, которые включает в себя логически завершённые и связанные между собой базовые учебные единицы. Каждый из модулей дисциплины обладает специфическим набором требований или компетенций, обозначенных в проектах рабочих программ учебных дисциплин.

Кафедры обладают необходимым научным потенциалом и оборудованием, сотрудничают с рядом научных институтов и заводов, осуществляют разработку и освоение технологии новых катализаторов для различных процессов. В настоящее время ведутся научно-исследовательские работы по нескольким направлениям, например «Синтез и исследование наноструктурированных катализаторов для очистки сточных вод от примесей органических веществ и газовых выбросов от оксидов углерода и азота».

Наибольшее распространение получили каталитические системы нанесенного типа. Как правило, в качестве носителей применяются термостойкие, химически инертные и механически прочные материалы, которые могут быть как природные (глины, пемза, диатомит, асбест и др.), так и синтетические (активные угли, силикагель, алюмосиликаты, оксиды алюминия, циркония и др.). Роль носителя заключается в предотвращении агломерации и спекания активного компонента, что обеспечивает высокую площадь контакта активного компонента.

Многочисленные исследования, проводимые в России и за рубежом, сосредоточены на поиске новых материалов для носителей – термоустойчивых, механически прочных, обладающих низким гидравлическим сопротивлением и выдерживающим высокие удельные нагрузки, что обеспечивает длительный ресурс работы.

По совокупности характеристик носителей перспективными носителями являются высокопористые ячеистые катализаторы (ВПЯК) [3]. Несмотря на то, что они известны с середины XX века, ведутся активные исследования, направленные на разработку способов получения композиционных ВПЯК с заданными характеристиками для применения в различных областях химической промышленности. Технология получения ВПЯК включает стадию получения керамического каркаса - высокопроницаемого ячеистого материала (ВПЯМ) методом дублирования сетчато-ячеистой полимерной матрицы, определяющей пространственную структуру носителя (рис. 1).

Нанесение пористого слоя в виде $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет увеличить пористость и удельную поверхность носителя (ВПЯН) в 100 раз.

Суть процесса получения ВПЯК заключается в нанесении на подготовленную внешнюю поверхность ВПЯН каталитически активного компонента, оксидов *d*-и *f*-элементов. Как правило, количество нанесенного активного компонента не превышает 5 мас. %. Согласно адсорбционным измерениям текстурных характеристик катализаторов, в результате импрегнирования оксидов переходных металлов пористая структура носителя практически полностью сохраняется.

На рис. 2 приведен электронно-микроскопический снимок поверхности катализатора состава, мас. %: CeO_2 – 45, MnO_2 – 46, Cr_2O_3 – 9.

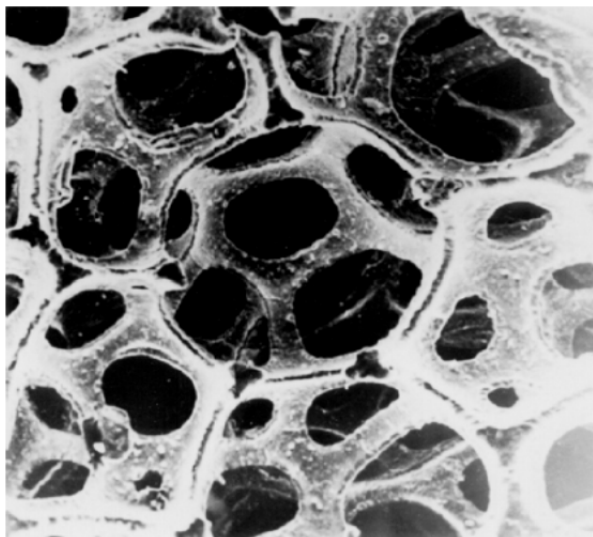
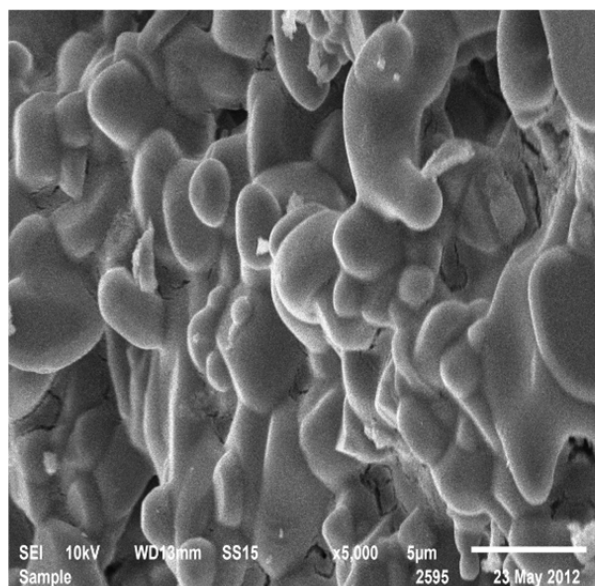


Рис. 1. Структура ВПИМ.

Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок поверхности катализатора CeO_2 – 45 мас.%, MnO_2 – 46 мас. %, Cr_2O_3 – 9 мас. %, (увеличение 5000 раз).

Проведенные электронно-микроскопические исследования поверхности катализаторов показали, что в процессе импрегнирования образуется достаточно равномерное покрытие. Частицы CeO_2 – MnO_2 – Cr_2O_3 имеет сферическую форму, характерную для соединений, полученных термолизом нитратов соответствующих солей. Средний размер частиц составляет около 2 мкм.

Исследование каталитических свойств показало, что полученные катализаторы проявляют достаточно высокую активность в процессе детоксикации смеси оксидов азота и углерода.

Катализаторы на основе ВПИМ, содержащие в качестве активного компонента оксиды железа и кобальта в количестве 1 мас. %, были исследованы для окисления органических веществ в водных растворах в процессе Фентона. Процесс Фентона основан на каталитическом эффекте разложения пероксида водорода в присутствии ионов переходных металлов с образованием $\text{HO}\bullet$ и $\text{HO}_2\bullet$ радикалов, способных окислять органические вещества. По своей окислительной силе эти радикалы значительно превосходят озон, и уступают только фторид-радикалу.

Каталитическую активность образцов изучали в реакции окисления пероксидом водорода органического красителя азорубина в водных растворах. Железосодержащий катализатор проявил высокую активность и стабильность в процессе каталитической деструкции органических веществ. Кобальтсодержащий катализатор, несмотря на высокую активность, не может применяться для очистки сточных вод от органических субстратов, поскольку оказался неустойчивым к вымыванию активного компонента в раствор.

Разрабатываются и проходят промышленные испытания крупноформатные катализаторы блочной и ячеистой структур для очистки отходящих газов предприятий и автомобильных выхлопов от оксидов азота, углерода и углеводов.

Не менее важно направление научных исследований, связанное с разработкой импортозамещающего катализатора традиционной зернистой формы для дегидрирования циклогексанола в производстве капролактама.

Список литературы

1. Брыкин А.В., Артемов А.В., Колегов К.А. Анализ рынка редкоземельных элементов (РЗЭ) и РЗЭ-катализаторов.// Катализ в промышленности. — 2013. — №4. — С.7-15.
2. Голосман Е. 3. Инженерная и научная элита на Менделеевском съезде в Екатеринбурге и размышления о науке и образовании // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 26-30 сентября 2016 г. Статья размещена на сайте Российской инженерной академии и Международной инженерной академии www.info-rae.ru
3. Либерман Е.Ю., Конькова Т.В., Грунский В.Н., Малютин А.В., Кошкин А.Г., Михайличенко А.И., Румянцева О.В. Высокопористые ячеистые катализаторы (ВПЯК) для решения экологических проблем.//Экология и промышленность России. — 2013.— № 4. — С. 16-19.

УДК 546.655.4-31

Медведева С.А., Либерман Е.Ю.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ Me/CeO₂ (где Me=Pt, Pd, Pt-Pd) В РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ СО

Медведева Софья Алексеевна, студентка 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: sofya-medvedeva_al@mail.ru

Либерман Елена Юрьевна, доцент кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, кандидат химических наук, доцент

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Применение катализаторов на основе диоксида церия с добавками благородных металлов в экологическом катализе является довольно перспективным в связи с увеличивающимся числом автомобилей в крупных городах. В настоящей работе исследованы каталитические свойства Me/CeO₂ при различном соотношении активных компонентов. В результате исследований было установлено, что наибольшей активностью обладает катализатор Pd/CeO₂.

Ключевые слова: диоксид церия, экологический катализ, конверсия СО, каталитическая активность

STUDY OF CATALYTIC ACTIVITY OF Me / CeO₂ (where Me = Pt, Pd, Pt-Pd) IN THE CONVERSION OF CO

Medvedeva S.A., Liberman E.Y.

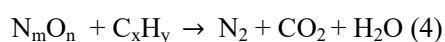
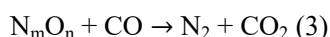
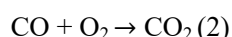
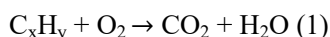
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The use of catalysts based on cerium dioxide with noble metal additives in environmental catalysis is quite promising due to the increasing number of cars in large cities. In this paper, the catalytic properties of Me / CeO₂ are investigated for different ratios of active components. As a result of the studies it was found that the catalyst Pd / CeO₂ is most active.

Keywords: cerium dioxide, ecological catalysis, CO conversion, catalytic activity

Введение

Диоксид церия обладает собственной каталитической активностью во многих окислительно-восстановительных процессах. Зачастую эта активность оказывается не достаточной, тогда прибегают к допированию диоксида церия благородными и переходными металлами. Материалы Me/CeO₂ применяются в экологическом катализе в качестве трехфункциональных катализаторов (TWC), обеспечивающих одновременную конверсию основных токсичных компонентов: CO, NO_x и CH_x выхлопных газов автомобилей в соответствии со следующей схемой:



Так как основной вклад в загрязнение атмосферы крупных городов вносит именно автотранспорт, применение TWC считают одним из важнейших достижений для охраны окружающей среды. Возможность перегрева, высокие объемные скорости газового потока приводят к тому, что TWC используют в довольно сложных условиях. Поэтому

катализатор должен обладать высокой активностью, механической прочностью, быть термо- и ядоустойчивым. Существующие катализаторы не полностью соответствуют высоким требованиям, предъявляемым к процессу очистки выхлопных газов автомобилей. Работы по совершенствованию данного катализатора продолжаются [1].

Несмотря на большое число исследований в данной области, существующие сведения о системах Me/CeO₂ недостаточны и часто носят противоречивый характер. Механизмы процессов, протекающих при активации, сведения об образующихся фазах, механизмы синергетических эффектов и эффектов сильного взаимодействия зачастую носят гипотетический характер.

Экспериментальная часть

Методика приготовления образцов. Для получения диоксида церия, используемого в качестве носителя, применялся гидроксидный метод приготовления катализаторов. С целью снижения агломерации частиц при термолизе, навеску Ce(NO₃)₃·6H₂O 5,04 г растворяли в изопропиловом спирте (V=0,1 л). Полученный 0,5 М раствор смешивали с водным 25%-ным раствором аммиака при постоянном перемешивании и подогреве до T=40°C. В процессе осаждения pH раствора

контролировали с помощью универсального индикатора, pH на конечной стадии осаждения составлял $10 \div 11$. Затем осадок подвергали старению в течение получаса без перемешивания, промывали, отфильтровывали на фильтре «синяя лента» при помощи водоструйного насоса и сушили 20 ч при $T=100^\circ\text{C}$, после чего прокаливали при температуре 400°C в течение 2 ч. После прокаливания масса навески CeO_2 составляла 2,4 г.

Нанесение активного компонента проводили пропиткой с упариванием растворителя. Для получения образца, содержащего высокодисперсные кластеры платины и/или палладия, полученный носитель пропитывали раствором ацетилацетоната нужного металла в хлористом метиле. Масса навески активного компонента была рассчитана таким образом, чтобы после завершения всех стадий синтеза количество активного компонента составляло 1%. Полученный раствор смешали с CeO_2 . Применение ацетилацетонатов Pd и Pt способствовало получению нанодисперсных частиц. После упаривания растворителя порошок прокаливали при температуре 200°C в течение 2 ч.

Описание схемы. Для исследования каталитической активности образцов применялся проточный метод. В U-образный кварцевый реактор загружали 1 см^3 порошкового катализатора, смешанного с мелкими кусочками кварцевого стекла во избежание уноса частиц катализатора в систему хроматографа. Объемная скорость газовой смеси составляла 3600 ч^{-1} . Температуру фиксировали при помощи термпары, расположенной в центре каталитического слоя. Модельная газовая смесь имела следующий состав (%об.): CO — 1,1 ; O_2 — 8,8-8,9 ; N_2 — баланс. Для измерения концентрации газов после каталитического превращения применяли газовый хроматограф Chrom-5. Разделительная колонка хроматографа, заполненная сорбентом (молекулярные сита 13X), имела длину 5 м и внутренний диаметр 4 мм. Регенерация колонки при температуре 150°C проводилась в течение 60 мин. Обработка хроматографических пиков проводилась с помощью программы «Экохром».

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D2 PHASER с монохроматическим $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Для идентификации фаз использовали картотеку JCPDC. Размеры областей когерентного рассеивания кристаллитов рассчитывали по уравнению Селякова-Шерера.

Удельную поверхность образцов определяли многоточечным методом БЭТ по изотермам низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора Quantachrome NOVA 1200e. Предварительную дегазацию образцов проводили при температуре 200°C и остаточном давлении 10^{-3} мм.рт.ст. в течение 4 часов. Суммарный объем пор рассчитывали на основании изотерм адсорбции при относительном давлении p/p_s , равном 0,995. Средний размер и распределение пор по размерам рассчитывали на основании изотерм десорбции азота по методу Баррета-Джойнера-Халенды (BJH). Масса исследованных навесок составляла 1 г.

Результаты и их обсуждение

Исследования, проведенные методом рентгеновской дифракции, показали следующее. Параметр кристаллической решетки для синтезированных образцов мало отличается от такового для чистого диоксида церия. Так для системы Pd/ CeO_2 параметр кристаллической решетки составил $5,4163 \text{ \AA}$, что практически соответствует данным для чистого CeO_2 ($5,4151 \text{ \AA}$).

К сожалению, обнаружить присутствие благородных металлов или их кислородных соединений в образцах методом рентгеновской дифракции не удалось. Наиболее вероятной причиной данного результата является низкое содержание металлов, что ограничивает возможности метода. Еще одной возможной причиной, не позволившей установить присутствие металлов, является образование высокодисперсной фазы с размером частиц менее 5 нм.

Для каждого из синтезированных образцов было проведено исследование каталитической активности. Температуры полной и 50% конверсии CO на каждом из образцов приведены в таблице 1. Образец на основе Pd/ CeO_2 обладает наибольшей активностью, что позволило осуществить низкотемпературное окисление CO. Данный результат хорошо согласуется с литературными данными. Известно, что по отдельности низкотемпературной активностью (НТА) не обладают ни Pd, ни CeO_2 , ни палладий диспергированный на инертных носителях типа SiO_2 [2].

Таблица 1. Каталитическая активность Me/ CeO_2 , полученных гидроксидным методом (где Me=Pd,Pt, Pd-Pt)

Образец	Соотношение реагентов	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Конверсия CO	
			$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{100\%}, ^\circ\text{C}$
Pd/ CeO_2	1:99	56	58	83
Pt/ CeO_2	1:99	56	198	227
Pd-Pt/ CeO_2	0,5:0,5:99	56	137	192

Катализаторы Pt/ CeO₂ и Pd-Pt/ CeO₂ показали значительно меньшую активность по сравнению с Pd/ CeO₂. Так температура пятидесяти процентной конверсии CO для Pd-Pt/ CeO₂ оказалась выше на 79°C, а для Pt/CeO₂ на целых 140°C. Данный результат не соответствует литературным данным. Авторы [3] утверждают, что даже небольшие добавки Pt к палладиевым катализаторам способны оказывать существенный промотирующий эффект, благодаря чему повышается активность данных катализаторов в некоторых реакциях. Конкретный промотирующий эффект зависит от условий синтеза.

Существует несколько возможных причин низкой активности платиновых образцов: дезактивация платины из-за действия контактных ядов, низкая устойчивость платины к термическому воздействию и как следствие агрегирование нанодисперсных кластеров платины в более крупные частицы, отсутствие истинного биметаллического сплава Pd-Pt. Как известно, адсорбция CO происходит в основном на атомах Pt⁰, т.е. одной из возможных причин снижения активности могло быть значительное количество на поверхности платины в различных ионных состояниях. К сожалению, установить истинную причину не удалось.

Заключение

Сильная подверженность платины к действию каталитических ядов и спекаемости нивелирует ее высокую активность. Также, как отмечали некоторые авторы, катализаторы, содержащие платину в качестве активного компонента, имеют некоторые недостатки по сравнению с аналогичными палладиевыми. Помимо высокой спекаемости наиболее существенными недостатками являются: трудное окисление платины и ее худшее растекание по поверхности носителя. Сильная зависимость каталитических свойств от

микроструктуры является скорее недостатком нежели достоинством. Так как даже получение катализатора с заданными характеристиками является сложной и трудоемкой задачей, ввиду протекания побочных химических превращений (различные процессы диссоциации, деполимеризации, сольволиза). Из всего вышесказанного можно сделать вывод о сложности приготовления и применения катализаторов, содержащих платину.

Наибольшую активность в реакции конверсии CO проявил катализатор Pd/ CeO₂. Даже небольшая добавка палладия к диоксиду церия вызвала значительный синергетический эффект. Наличие у этого катализатора НТК и эффекта сильного взаимодействия металл-носитель делает его довольно перспективным. Наиболее существенный недостаток данного катализатора — высокая стоимость палладия. Для устранения этого недостатка ведутся поиски различных недорогих промотирующих добавок, которые позволят снизить количество необходимого палладия.

Список литературы

1. Малютин А.В. Наноструктуры взаимодействия металл-носитель в нанесенных катализаторах Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ (где Me=Pt, Pd, Ru): дис...к.х.н.— М.: 2014. — 196с.
2. Иванова, А.И. Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO₂/А.И. Иванова // Кинетика и катализ. — 2009. — Т.50. №6. — С.831-849
3. Славинская, Е.М. Синтез и физико-химическое исследование Pd-Ce оксидных катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода/ А.И. Боронин, И.Г. Данилова, Е.М. Славинская, и др.//Кинетика и катализ.—2009. Т.50, №6. — С. 853-857.

УДК 544.478:546.655:546.59

Симакина Е.А., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КАТАЛИЗАТОР M/CeO_2-MnO_x ГДЕ $M - Pd$, ДЛЯ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА**Симакина Екатерина Александровна** магистрант кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, katerinasimakina@mail.ru***Либерман Елена Юрьевна** к.х.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева,**Конькова Татьяна Владимировна** к.т.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Россия, Москва 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9*Синтезирован катализатор Pd/CeO_2-MnO_x для низкотемпературной конверсии монооксида углерода. Проведены исследования структурных, текстурных, дисперсных и каталитических свойств. Показано, что наиболее активными являются катализаторы, содержащие наночастицы палладия, синтезированные путем нанесения.***Ключевые слова:** нанесенный катализатор, диоксид церия, оксиды марганца, палладий, окисление CO.**A LOW TEMPERATURE CATALYST M/CeO_2-MnO_x , WHERE $M - Pd$, FOR THE CONVERSION OF CARBON MONOXIDE**

Simakina Ekaterina Alexandrovna., Liberman Elena Yuryevna., Kon'kova Tatiana Vladimirovna.

D.I. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*The synthesized catalyst Pd/CeO_2-MnO_x for low-temperature conversion of carbon monoxide. Researches of structural, textural, dispersion and catalytic properties. It is shown that the most active are the catalysts containing palladium nanoparticles, synthesized by the application.***Key words:** applied catalyst, cerium dioxide, manganese oxides, palladium, CO oxidation.

Оксид углерода (II), как продукт неполного сгорания топлива содержится в выхлопных газах автотранспорта, во многих выбросах промышленных предприятий, образуется при отжиге огнеупоров, в содовом производстве, а также при регенерации катализаторов крекинга нефти [1]. В настоящее время наиболее совершенными катализаторами окисления CO являются катализаторы на основе благородных металлов. На платине и палладии, нанесенных в небольших количествах на различные носители, такие как Al_2O_3 , алюмосиликаты, фарфор, при 300 °C и концентрации оксида углерода 1 % достигается полное превращение CO в CO_2 . Ограниченные запасы, высокая стоимость, тенденция к спеканию благородных металлов привели к поиску новых альтернативных систем, активных в реакции окисления CO.

Наиболее перспективными являются нанодисперсные бикомпонентные системы, такие как MnO_x-CeO_2 , проявляющие активность в реакциях низкотемпературного окисления CO, дожигания дизельной сажи, каталитического восстановления NO аммиаком при низких температурах и в ряде других реакций, что обусловлено наличием большого количества анионных вакансий, способствующих активации и транспорту поверхностного кислорода посредством протекающих редокс-превращений Mn^{4+}/Mn^{3+} и Ce^{4+}/Ce^{3+} [2].

Нанодисперсный носитель MnO_x-CeO_2 синтезировали методом соосаждения малорастворимых солей соответствующих металлов. Исходный раствор готовили смешиванием 0,5-молярных растворов нитратов церия (III) и хлорида марганца (II) в соотношении 90:10. Осаждение проводили раствором гидроксида аммония. В гидроксидном методе соосаждение соединений церия и марганца проводили при температуре 40°C, при этом pH среды составляло 9-10. В процессе синтеза добавляли раствор пероксида водорода (35 масс.%) в мольном соотношении $H_2O_2/(Mn+Ce) = 1$. Вышеуказанные условия синтеза соответствуют полному осаждению ионов церия и марганца. Полученные осадки выдерживали под слоем маточного раствора для старения в течение 1 часа без перемешивания при комнатной температуре. После осадки отфильтровывали, промывали до отрицательной реакции на нитрат-ионы, сушили при 100°C в течение 20 часов, прокаливали при температуре 550°C в течение 2 часов (скорость подъема составляла 5°C/мин)[2].

С целью нанесения 1% Pd на полученный носитель, навеску ацетилацетоната палладия $Pd(C_5H_7O_2)_2$ массой 0,031 г растворили в хлористом метиле и смешали с CeO_2-MnO_x . Полученный раствор поставили на водяную баню (при постоянном перемешивании) до полного упаривания растворителя. Полученный образец прокаливали при температуре 300°C в течение 2ч.

Рентгенофлуоресцентным методом определяли элементарный состав образцов с помощью прибора X-MAXINCAENERGY (OxfordInstruments, Великобритания) в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Методом низкотемпературной адсорбции азота проводили исследование пористости структуры и определение удельной поверхности катализаторов на анализаторе NOVA 1200e (Quantachrome, США). Дегазация образцов проводилась при температуре 200 °С в течение 4 часов. Текстуальные характеристики рассчитывались с помощью программного обеспечения прибора.

Методом рентгеновской дифракции исследовали фазовый состав катализаторов на установке D2 PHASER (Bruker, Германия) с монохроматическим CuK_α -излучением с шагом 0,05°. Для идентификации фазового состава использовали картотеку JCPDS.

Дисперсные свойства катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе высокого разрешения LEO912 AB OMEGA (разрешение – 0,2-0,34 нм).

Исследования элементного состава катализатора показало, что соотношение компонентов Pd, Ce, Mn соответствует заданному условиям эксперимента.

Синтезированный катализатор относится к мезопористым материалам. Удельная поверхность образцов составляет 58 м²/г. Объем пор, рассчитанный по методу ВЖН, составляет 0,088 см³/г. Для материала характерно узкое распределение пор по размерам. При этом диаметр пор $\approx$ 4 нм.

Анализы, проведенные методом рентгеновской дифракции, показали, что в образце присутствуют две фазы: диоксида церия и оксида марганца (III). Определение кристаллографических характеристик в данном случае крайне затруднительно, вследствие высокой дисперсности системы.

По данным ПЭМ синтезированные катализаторы обладают агломерированной структурой, что свойственно материалам, полученным соосаждением в водных средах. Размер агломератов составляет 50 нм – 1 мкм. Частицы $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ имеют более округлую форму и средний размер около 3-5 нм (рисунок 1). На электроннограмме (рисунок 2) отмечается только присутствие рефлексов, соответствующих кристаллической структуре диоксида церия, что согласуется с данными рентгеновской дифракции.

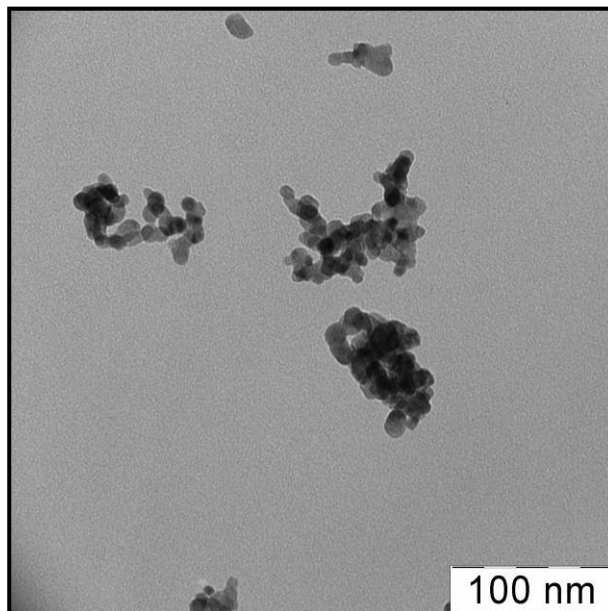


Рисунок 1. ПЭМ-снимок $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$

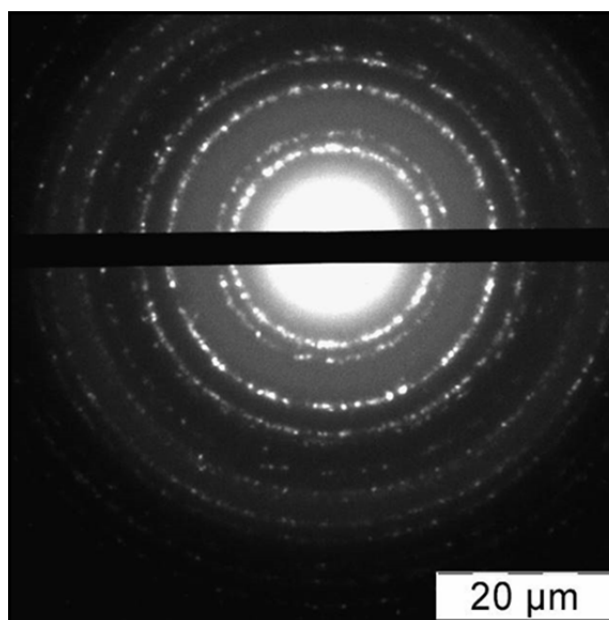
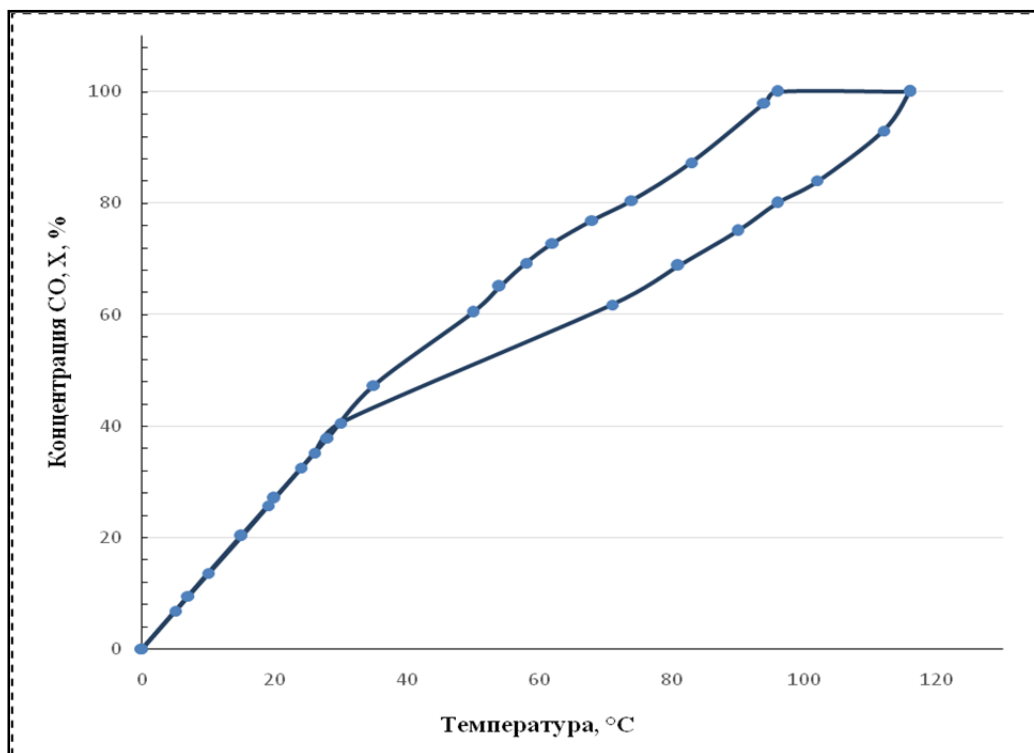


Рисунок 2. Электроннограмма $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$
(соотношение Ce:Mn – 90:10)

Для исследования каталитической активности использовали хроматографический метод. В U-образной кварцевый реактор загружали 0,3 г катализатора. Эксперименты проводили при объемной скорости газовой смеси 1 мл/с в интервале температур 40-150 °С. Температуру в реакционной зоне реактора определяли с помощью термопары, расположенной в центре каталитического слоя. Модельные газовые смеси (производство ОАО "Линде Газ Рус") на основе газов квалификации «осч», имели следующий состав (об.%): CO – 1,1; O_2 – 9,0; N_2 – баланс. Концентрацию оксида углерода(II) (рисунок 3) и кислорода определяли на хроматографе CHROM-5 с использованием насадочной колонки длиной 2 м и внутренним диаметром 3мм, заполненной сорбентом NaX, при 80 °С.

Рисунок 3. Каталитическая активность Pd/CeO₂-MnO_x

Для носителя CeO₂-MnO_x характерно проявление высокой каталитической активности в реакции окисления CO. Так, при различных соотношениях Ce : Mn (90:10, 80:20, 50:50), температура 100%-ной конверсии монооксида углерода составила 218°C, 231°C, 261°C соответственно. Наиболее активным оказался образец с содержанием Ce : Mn = 90:10. Таким образом, для получения нанесенного катализатора был выбран выше упомянутый носитель.

Температура полного окисления CO для полученного катализатора Pd/CeO₂-MnO_x составила 116°C. Такая высокая активность является следствием внедрения в структуру высокодефектного носителя CeO₂-MnO_x частиц палладия. При понижении температуры процесса наблюдался температурный гистерезис «против часовой стрелки», обусловленный локальным перегревом активных центров в результате выделения избыточного тепла в протекающем

окислительном процессе. Ширина температурного гистерезиса составляет 25-30 °C.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о целесообразности эксплуатации катализаторов Pd /MnO_x-CeO₂ в низкотемпературной области.

Список литературы

1. Порсин А.В., Аликин Е.А., Данченко Н.М., Рычков В.Н., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. Исследование кислородной емкости церийсодержащих оксидов различного состава для катализаторов очистки выхлопных газов автомобилей. // Катализ в промышленности. 2007. - №6. – С.39-45.
2. Симакина Е.А., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В. Наноразмерные Mn-Ce-O катализаторы для детоксикации газовых выбросов от монооксида углерода (II) // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXX, № 3 (172). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 83 с.

УДК 546.654

Кузьмина Д.С., Дубовикова Е.М., Сальникова Л.С., Кочурихин В.Е.

ПОВЕРХНОСТЬ И ПОРИСТОСТЬ ГИДРОКСИДА ЛАНТАНА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ

Кузьмина Дарья Сергеевна, обучающийся факультета ТНВ и ВМ РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Дубовикова Елизавета Михайловна, обучающийся факультета ТНВ и ВМ РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Сальникова Людмила Сергеевна, доцент кафедры Процессов и аппаратов химической технологии РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Кочурихин Владимир Ефимович, к.х.н., профессор кафедры Химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва. * e-mail: koch@muctr.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе изучено влияние начальной концентрации раствора нитрата лантана и времени пребывания осадка в растворе на формирование удельной поверхности и пористости гидроксида лантана при осаждении его из раствора нитрата лантана раствором гидроксида аммония.

Ключевые слова: гидроксид лантана; оксид лантана; удельная поверхность; распределение пор по размерам; пористость.

THE SURFACE AND POROSITY OF THE LANTHANUM HYDROXIDE VIA CHEMICAL PRECIPITATION

Kuzmina Darya Sergeevna, Dubovikova Elizaveta Mikhailovna, Sal'nikova Ljudmila Sergeevna, Kochurikhin Vladimir Efimovich*

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*e-mail: koch@muctr.ru

The authors studied the effect of initial concentration of the solution of lanthanum nitrate and the sludge retention time in the solution on the formation of specific surface and porosity of the lanthanum hydroxide in the process of precipitation from its nitrate solution of lanthanum with ammonium hydroxide solution.

Key words: hydroxide lanthanum; lanthanum oxide; specific surface area; the distribution of the pore size; porosity.

Оксид лантана является перспективным материалом для производства: оптики, керамики, электроники, химических источников тока. Помимо этого, он активно используется в качестве катализатора в реакциях дожигания автомобильных выбросов и окисления углеводородов [1-4]. Получают оксид лантана прокаливанием гидроксида лантана, при этом пористая структура оксида лантана повторяет пористую структуру исходного гидроксида. Самым простым и экономичным методом получения гидроксида лантана является метод осаждения его из растворов солей лантана раствором гидроксида аммония. Осложняется метод тем, что свойства осажденного гидроксида лантана зависят от большого числа факторов, которые не всегда можно контролировать. Результатом этого является то, что в идентичных условиях осаждения получают осадки с различной удельной поверхностью и пористостью. В работе [5] был получен осадок с удельной поверхностью равной 35 м²/г, в тех же условиях в работе [6] получен осадок с удельной поверхностью равной 102,5 м²/г. В литературе рассматривалось влияние таких факторов как, метод получения, температура раствора гидроксида лантана, тип перемешивания. А влияние таких важных факторов как: начальная концентрация раствора нитрата лантана и время

пребывания осадка в растворе, в литературе не рассматривалось. Поэтому целью данной работы является изучение влияния концентрации раствора нитрата лантана и времени пребывания осадка в растворе. Последний фактор особенно важен, так как по условиям получения осадок неизбежно находится в контакте с раствором в течение различного времени.

Образцы получали следующим образом. К 200 мл раствора La(NO₃)₃ с различной концентрацией соли при непрерывном перемешивании по каплям добавляли раствор NH₄OH с концентрацией 2М до установления необходимой величины pH. После этого осадки оставляли отстаиваться в течение заданного времени до образования геля с четкой границей между гелем и раствором. Затем гель отфильтровывали, дважды промывали дистиллированной водой и ацетоном и сушили на воздухе при температуре 80°C в течение 12 часов.

Измерения адсорбции азота проводили на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 фирмы Micromeritics. Перед измерением адсорбции образцы откачивали в течение 12 часов при температуре 300°C при давлении 1·10⁻⁴ мм. рт. ст. Удельную поверхность определяли по уравнению БЭТ в интервале относительных давлений 0.05-0.20.

Изотермы адсорбции азота на всех образцах относятся к IV типу по классификации Брунауэра и имеют петли гистерезиса в интервале относительных давлений 0,99- 0,75, что свидетельствует о наличии в образце мезопор. Для анализа пористой структуры образцов использовали t-метод де Бура [7]. В интервале относительных давлений 0.05 - 0,8 в качестве стандартной t-кривой использовали t-кривую де Бура, описываемую уравнением Гаркинса - Юра, а в области относительных давлений от 0,5 до

0,99 использовали уравнение Брукхоффа-де Бура [8]. Для всех образцов были получены аналогичные изотермы адсорбции. В качестве примера на рис.1 приведены изотермы адсорбции азота на образцах гидроксида лантана, осажденные при pH=10, а на рис.2 приведены t-кривые для этих образцов.

Величины поверхности и характеристики пористости для всех исследуемых образцов приведены в таблице 1.

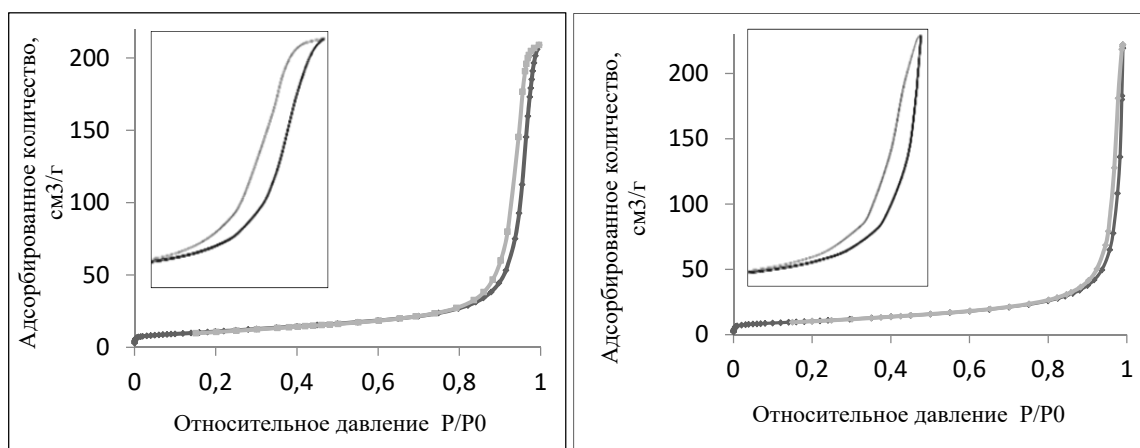


Рис.1 а - изотерма адсорбции азота на образце гидроксида лантана $C=0,05$ M, $t=48$ часов; б - изотерма адсорбции азота на образце гидроксида лантана $C=0,05$ M, $t=72$ часа.

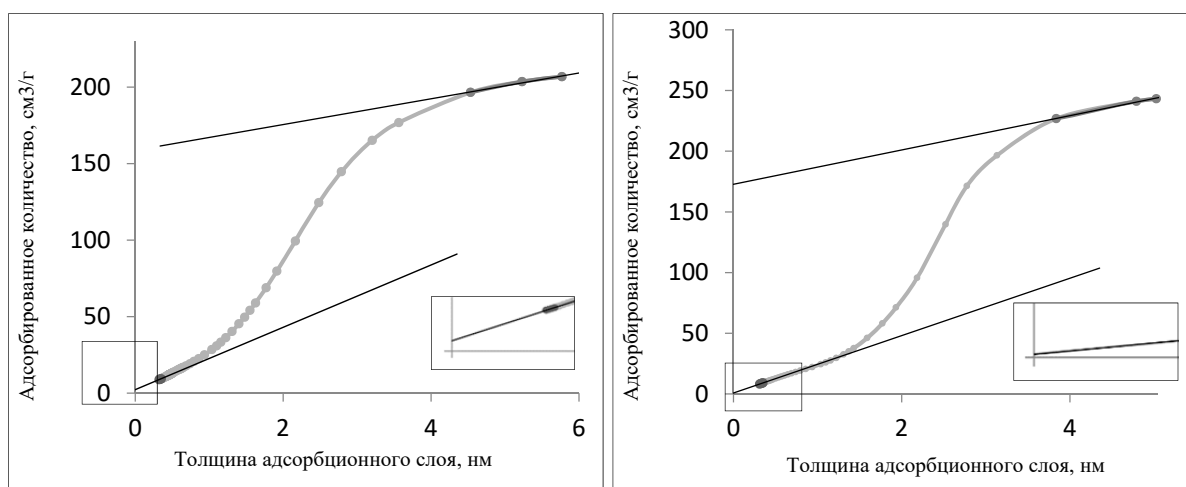


Рис.2 а – t-кривая образца гидроксида лантана $C=0,02$ M, $t=24$ часов; б – t-кривая образца гидроксида лантана $C=0,05$ M, $t=48$ часов.

Таблица 1. Свойства осажденных образцов гидроксида лантана при различных условиях осаждения.

Условия осаждения		По методу БЭТ		По методу t-кривой		По уравнению Дубинина-Радускевича + БЭТ			
Концентрация $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, M	Время выдержки осадка в растворе t, час	Удельная поверхность, $A_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Константа уравнения БЭТ, C	Объем мезопор, V_m , $\text{см}^3/\text{г}$	Объем микропор V_0 , $\text{см}^3/\text{г}$	$A_{\text{вн}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем микропор V_0 , $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм	Поверхность пор, $A_{\text{пор}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
0,01	24	25,2	285	-	0,00205	19,8	0,00272	2,0	5,4
0,02	24	40,7	145	0.2454	0.00018	37,0	0,00228	2,5	3,7
0,05	6	34,7	178	-	0	22,4	0,00326	7,8	12,3
0,05	24	30,9	104	0.167	0	28,5	0,00271	4,2	2,4
0,05	24	25,9	138	-	0	24,4	0,00128	3,8	1,5
0,05	48	39,1	120	0.255	0	35,8	0,00247	3,0	3,3
0,05	48	34,9	162	0.289	0,00122	32,0	0,00177	2,4	2,9
0,05	72	36,6	182	-	0	34,6	0,00137	2,7	1,9
0,1	24	26,3	137	0.1147	0	24,5	0,00206	4,4	1,8

Метод t-кривых дает надежные результаты только в том случае, если стандартная изотерма адсорбции получена на образцах той же химической природы, что и анализируемый образец. Синг экспериментально показал, что химическая природа образца сильно влияет на определяемую величину объема пор [9]. Поэтому, несмотря на широкое использование метода t-кривой де Бура при анализе изотерм адсорбции, достоверность полученных при использовании стандартной t-кривой величин пористости и внешней поверхности требует дополнительных подтверждений. Для определения пористости в тех случаях, когда нет надежной t-кривой, в [10] предложено использовать комбинацию уравнения БЭТ и уравнения Дубинина - Радushkevicha (ДР), описывающего адсорбцию в микропорах [11]. Результаты анализа пористости с использованием комбинации уравнений Дубинина-Радushkevicha + БЭТ также приведены в таблице 1.

Из приведенных в таблице результатов следует, что при малых концентрациях ионов лантана в растворе, при осаждении в осадке, образуются поры с размерами 2-2,5 нм. При высоких концентрациях лантана средний размер пор увеличивается и достигает 4,4 нм. Для всех полученных образцов средний размер пор более 2 нм, поэтому их нельзя отнести к категории микропор.

При малом времени выдержки в осадке образуются поры с размерами 7-8 нм. При увеличении времени выдержки пребывание в растворе, уменьшаются как объем пор, так и их средний диаметр. Можно полагать, что при выдержке в растворе, в первую очередь, исчезают крупные поры.

Следует отметить, что уравнение Дубинина-Радushkevicha, которое используют для описания адсорбции в микропорах, вполне удовлетворительно описывает адсорбцию в порах, размер которых превышает 2 нм.

Список литературы

1. Dakhel AA Structural and ac electrical properties of oxidised La and La-Mn thin films grown on Si substrates //Mater Chem Phys. -2007. – V.102. –P.266–270
2. Me'ndez M, Carvajal JJ, Cesteros Y, Aguilo' M, Di'az F, Gigue're A, Drouin D, Marti'nez-Ferrero E, Salagre P, Formenti'n P, Pallare's J, Marsal LF Sol-gel Pechini synthesis and optical spectroscopy of nanocrystalline La₂O₃ doped with Eu³⁺ //Opt Mater. -2010. -V.32. –P.1686–1692
3. Wang L, Ma Y, Wang Y, Liu S, Deng Y Efficient synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea with lanthanum oxide as a solid base catalyst //CatalCommun. -2011. – V.12. – P.1458–1462
4. Xiang Xiao, Yu Huang, and Fan Dong Synthesis and Application of One-Dimensional La(OH)₃ Nanostructures: An Overview//Journal of Chemistry/ -2014. –P.9
5. M. Me'ndez, J. J. Carvajal, L. F. Marsal, P. Salagre, M. Aguilo', F. Di'az, P. Formenti'n, J. Pallare's, Y. Cesteros Effect of the La(OH)₃ preparation method on the surface and rehydroxylation properties of resulting La₂O₃ nanoparticles //J Nanopart Res. -2013. –V.15. – P.1479
6. So-Jin Kim, Won-Kyu Han, Sung-Goon Kang, Min-Su Han,Young-Hun Cheong Formation of lanthanum hydroxide and oxide via precipitation //Solid State Phenomena. -2008. -V.135. –P.23-26.
7. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: И.Л. 1948. С. 783.
8. Дубинин М.М. Капиллярные явления и информация о пористой структуре адсорбентов // Сб. Современная теория капиллярности. Л.: Химия.–1980.– С. 101.
9. S.J. Gregg, K.S.V. Sing, Adsorbtion, Surface Area and Porosity, Academic Press, 1982, P. 98.
10. M.J. Remy, G.Poncelet, J.Phys. Chem 99, 1995, P. 773-779.
11. Дубинин, М.М.; Заверина, Е.Д.; Радushkevich, Л.В. Ж. Физ. Химия. 1947, 21, С. 1351.

УДК 666.9-13

Дьяконов В.А., Луничкина В.П., Неведова Н.В.

ИССЛЕДОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ, РАБОТОСПОСОБНЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**Дьяконов Виктор Александрович**, кандидат технических наук, инженер;**Луничкина Валерия Павловна**, студентка 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: lunichkinavp@bk.ru;**Неведова Наталья Владимировна**, кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Произведено исследование особенностей синтеза клеящих составов на основе алюмохромфосфатного связующего. Изучены свойства конечного продукта в зависимости от температурно-временных условий синтеза, применения сырья с различной химической природой, а также оксидного отношения в системе $P_2O_5-Al_2O_3-Cr_2O_3$.

Ключевые слова: фосфатные связующие, высокотемпературные материалы

INVESTIGATIONS OF INORGANIC PHOSPHATE BINDINGS, WORK-ENHANCED AT HIGH TEMPERATURES.

Dyakonov V.A., Lunichkina V.P., Nefedova N.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A study was made of the features of the synthesis of adhesives on the basis of an aluminochromophosphate binder. The properties of the final product are studied depending on the temperature-time conditions of the synthesis, the use of raw materials with different chemical nature, and the oxide ratio in the $P_2O_5-Al_2O_3-Cr_2O_3$ system.

Keywords: Phosphate binders, high-temperature materials.

В настоящее время в качестве высокотемпературных клеящих составов широкое применение нашли многокомпонентные смеси на основе органических связующих (коксоующихся при нагреве), жидких стекол и фосфатных связующих дополненных различными функциональными ингредиентами, выбираемыми в зависимости от температур, времени и количества циклов высокотемпературного применения.

Анализ требований промышленности, литературных данных, а также результатов собственных исследований показал, что наибольшее распространение при высокотемпературной (1000-1700 °С) эксплуатации получили полимерные неорганические составы на основе фосфатных связующих таких, как: алюмофосфатное (АФС), алюмохромфосфатное (АХФС), боралюмофосфатное (БАФС), и др.

К основным достоинствам клеящих составов на основе перечисленных связующих обычно относят невысокие температуры отверждения (20-300 °С), отсутствие органических, токсичных растворителей, абсолютную негорючесть составов, доступность сырья и простоту технологии синтеза, хорошую адгезию ко многим высокотемпературным неорганическим материалам и металлическим сплавам [1].

Наиболее широкое распространение получили клеящие составы на основе АФС и дисперсных оксидных наполнителей, что обуславливается простотой технологии изготовления, хорошими

эксплуатационными свойствами, доступность сырья. Клеящие составы на основе АФС нашли применение при склеивании стекла, керамики, ситаллов, металлических сплавов, теплоизоляционных материалов и др. Прочность клеевого шва в значительной степени зависит от природы склеиваемого материала, технологических режимов отверждения, а также от свойств поверхности склеиваемого материала. При высокотемпературной эксплуатации клеевых соединений также важное значения имеет минимальная разница температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) материала и применяемого клея, что минимизирует возникающие напряжения на границе раздела материал-клей при изменении температуры.

Составы на основе АФС и пассивных оксидных наполнителей способны длительно отверждаться при комнатной температуре, однако для получения водостойкости клеевого шва необходима термическая обработка при 270-300°С, при малых скоростях нагрева 1,5-2 °С/мин [2]. Для получения составов отверждающихся при комнатной температуре, с получением влагонепроницаемых твердых слоев, в состав клея вводят активные дисперсные наполнители в виде различных гидроокисей, способных нейтрализовать кислотные остатки связи.

Опыт применения клеящих составов на основе АФС позволил выявить ряд существенных технологических недостатков, такие как небольшой

срок хранения приготовленного связующего, сложность контроля свойств связующего в процессе его хранения, относительно невысокая температура эксплуатации отвержденных составов. Также в настоящее время становятся актуальными проблемы качества исходного сырья, применяемого при синтезе АФС, что отрицательно сказывается на свойствах конечных изделий.

Стремительное развитие неорганических высокотемпературных материалов ставит перед разработчиками клеящих составов новые задачи, связанные с повышением адгезионных свойств к склеиваемым новым материалам, расширением температурных диапазонов применения, повышением технологичности применения и надежности функционирования, сохранением свойств в условиях длительного хранения. Ранее разработанные составы в ряде случаев не отвечают современным требованиям и не могут гарантированно обеспечить работоспособность перспективных конструкций [3].

Своевременное решение поставленных задач по разработке новых высокотемпературных клеящих составов во многом определяет уровень разработок технических устройств и механизмов работоспособных при высоких температурах.

Целью данных исследований было изучение особенностей синтеза клеящих составов на основе АХФС связующего. Исследования комплекса свойств конечного продукта в зависимости от

температурно-временных условий синтеза, применения исходного сырья различной химической природы, а также оксидного отношения в системе $P_2O_5-Al_2O_3-Cr_2O_3$.

При выполнении работы, в качестве исходных компонентов для синтеза АХФС были выбраны ортофосфорная кислота, хромовый ангидрид, гидроксид алюминия. Выпускаемый гидроксид алюминия от партии к партии имеет различную растворимость в ортофосфорной кислоте, в результате чего связки отличаются друг от друга по свойствам, что влияет на стабильность клеев [1].

Учитывая различия свойств выпускаемого гидроксида алюминия были проведены исследования пористости, фазового и химического состава продуктов различных производителей, и проведена оценка их влияния на технологические и эксплуатационные свойства получаемых клеев. Проведенные исследования показали, что различия в основном заключаются в пористости (удельной поверхности) и различном фазовом отношении Гибсит/Байерит.

Дифференциальная термогравиметрия гидроксида алюминия существенных различий не показала.

В процессе синтеза АХФС установлены различия в химических механизмах и свойствах конечного связующего, при использовании гидроокиси алюминия разных производителей. Состав и некоторые физические свойства полученных образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные свойства полученных связующих

наименование свойств/№ варки	1	2	3	4	5	6	7
Содержание P_2O_5 (масс. %)	40						
Содержание Al_2O_3 (масс. %)	7						
Время добавления восстановителя (мин)	70	153	39	20	104	110	165
Температура варки ($^{\circ}C$)	71	52	90	95	60	55	77
Плотность раствора (г/см ³)	1,6482	1,611	1,653	1,65	1,651	1,7149	1,645
Вязкость (с)	129	169	143	124	162	79	70

По результатам исследования основных свойств связующих, приведенных в таблице 1, видно, что при одинаковом оксидном составе вязкость растворов заметно отличается, что по всей видимости связано с различной молекулярной массой полученных неорганических полимеров. Для косвенного подтверждения данного предположения были проведены исследования элементного состава методом атомно-эмиссионной спектроскопии, компонентного состава методом дифференциально термогравиметрии и инфракрасной спектроскопии, показавшие сопоставимые результаты для всех варок.

Проведенные исследования показали, что на вязкость связующего АХФС и его технологические свойства наибольшее влияние оказали скорость дозировки формалина в процессе варки и химическая природа используемой гидроокиси алюминия. Полученная зависимость вязкости связующего АХФС (по вискозиметру ВЗ-246, через сопло 4 мм) в зависимости от скорости добавления восстановителя показана на рисунке 1.

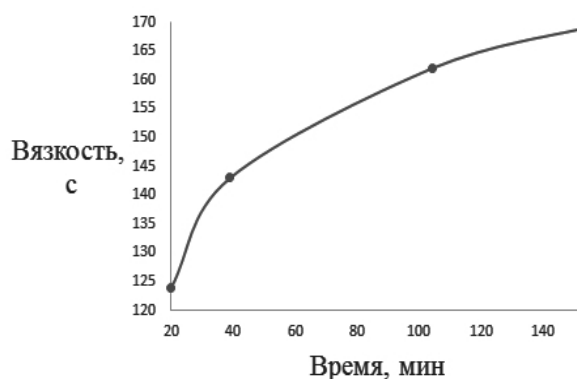


Рисунок 1. Зависимость вязкости АХФС от времени добавления восстановителя

Из рисунка 1 следует, что при использовании одинаковых исходных реагентов путем регулирования времени подачи восстановителя можно варьировать конечную вязкость АХФС, тем самым получая продукт с требуемыми свойствами.

Качество склеивания неорганическим клеем зависит от подготовки склеиваемой поверхности, вязкости связки и характера клеевого шва. Часто для повышения прочности клеевых швов на основе АХФС необходима термообработка, которая увеличивает прочность склеивания в 1,5-2 раза и придает изделию влагостойкость. Повышению прочности шва также способствует контактное давление 5-20 кг/см².

Для клеев следует использовать тонкодисперсный монофракционный наполнитель, при получении покрытий – полидисперсный. Содержание наполнителя может колебаться, при чем имеется оптимальная концентрация, обеспечивающая максимальную прочность шва.

Как показано в работах [4-5], необходимо использовать наполнитель с требуемой активностью порошкообразной составляющей. Недостаточная активность дает низкую начальную прочность, избыточная приводит к слишком быстрому схватыванию.

При выполнении работы использовалась смесь дисперсных $Al_2O_3 + Al(OH)_3$ в оптимальном соотношении. Для оценки температурной прочности клеевых швов ($АХФС + Al_2O_3 + Al(OH)_3$) при склеивании нержавеющей стали 12Х18Н10Т или кварцевой керамики были изготовлены образцы и проведены физико-механические испытания, результаты которых приведены на рисунке 2.

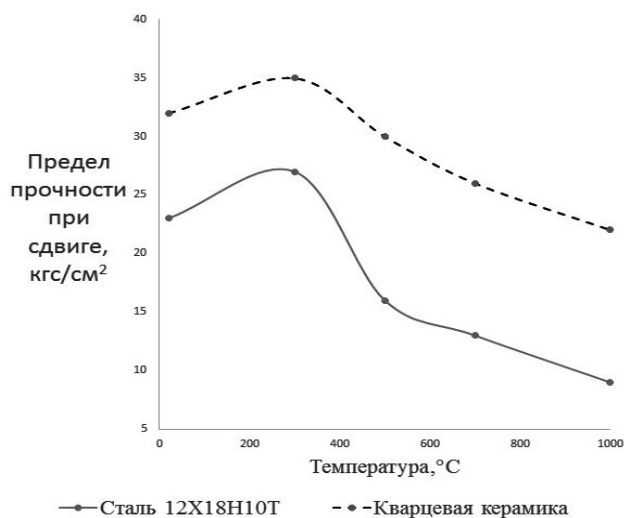


Рисунок 2. Предел прочности при сдвиге

Зависимости на рисунке 2 показывают, что при склеивании стали марки 12Х18Н10Т или кварцевой

керамики наблюдается тенденция повышения прочности при сдвиге при температуре 300°C, что обусловлено завершением процессов отверждения связующего. Различия в ТКЛР материалов приводит к снижению прочности клеевого шва при более высоких температурах. Более высокая прочность клеевого шва при склеивании кварцевой керамики обусловлена хорошей адгезией, близкими значениями ТКЛР, пористостью поверхности керамики.

В докладе приведены зависимости реологических свойств связующих, теплофизических, диэлектрических, текстурных и механических свойств отвержденных клеев, получаемых в зависимости от природы исходного сырья и технологических режимов синтеза. Показаны адгезионные свойства различных составов при склеивании новых наноструктурированных керамических материалов в широком диапазоне температур. Представлены результаты исследований с применением методов дифференциальной термогравиметрии, атомно-эмиссионной спектроскопии, диэлометрии, изотермической адсорбции азота и других, а также будут приведены исследования механических и теплофизических свойств в широком диапазоне температур на специализированных испытательных стендах.

Список литературы

1. Сычев М.М. Неорганические клеи — 2-е изд. — Л.: Химия, 1986. — 152с.
2. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. — М.: Химия, 1976. — 200с.
3. Абызов В.А., Е.Н. Ряховский Е.Н. Разработка и опыт применения огнеупорных клеев на фосфатных связующих // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 11. — С. 28–31.
4. Хлыстов А.И. Теоретические и технологические принципы повышения долговечности огнеупорных футеровочных материалов: Автореф. дис...доктора техн.наук. - Самара, 2004г - 22с.
5. Будников П.П., Хорошавин Л.Б., Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. -М.: Металлургия, 1971г, 192с.

УДК 543.67:54.064

Сычева Н.В., Можевитина Е.Н., Хомяков А.В., Аветисов И.Х.

АНАЛИЗ ПРИМЕСНОЙ ЧИСТОТЫ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Сычева Наталья Вячеславовна, магистрант 2 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов кафедры химии и технологии кристаллов

Можевитина Елена Николаевна, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов

Хомяков Андрей Владимирович, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов

Аветисов Игорь Христофорович, д.х.н., зав. каф. химии и технологии кристаллов, e-mail: aich@retu.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Настоящая работа посвящена исследованию распределения примесных элементов по объему монокристалла SiC, выращенного методом PVT из поликристаллической порошкообразной шихты известного состава. Для анализа примесной чистоты образцов использован метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП).

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП); SiC; монокристалл.

ANALYSIS OF SINGLE CRYSTAL SILICON CARBIDE BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

Sycheva N. V., Mozhevitina E. N., Khomyakov A. V., Avetissov I. Ch.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The present work is devoted to the study of the distribution of impurity elements over the volume of a SiC single crystal grown by the PVT method from a polycrystalline powder-like batch of known composition. An inductively coupled plasma mass spectrometry (MS-ICP) method was used to analyze the impurity purity of the samples.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); SiC; single crystal.

Карбид кремния является перспективным полупроводниковым материалом, физико-химические свойства которого (электрофизические параметры, тепловая и радиационная устойчивость, механическая прочность, химическая инертность) превосходят свойства других материалов современной микроэлектроники [1]. Изготовление полупроводниковых элементов на основе монокристаллов карбида кремния требует жесткого контроля технологии роста кристаллов. Особого внимания требует контроль за примесной чистотой исходных материалов и готовых монокристаллов. В работе [2] была показана возможность использования для анализа примесной чистоты карбида кремния метода МС-ИСП с предварительным автоклавным переводом твердой пробы в раствор. Целью настоящей работы стало исследование распределения примесных элементов по объему монокристалла SiC, выращенного методом PVT из поликристаллической порошкообразной шихты известного состава.

Объектом исследования выступал монокристалл карбида кремния, выращенный методом PVT [3]. В качестве исходной шихты использовали порошкообразный поликристаллический SiC зеленого цвета производства Saint - Gobain. Для анализа от монокристалла было отобрано 8 проб (Рисунок 1).

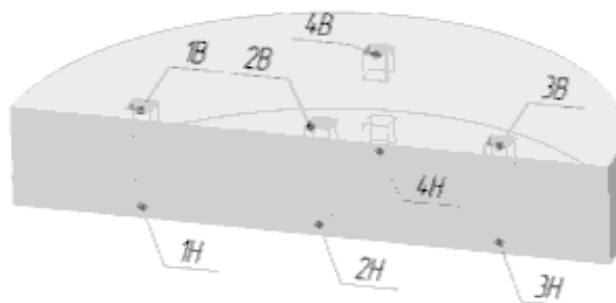


Рис.1. Схема отбора проб монокристаллического SiC

Кислотное растворение поликристаллического порошкообразного SiC и монокристаллических образцов осуществляли смесью азотной, серной и фтористоводородной кислот, взятых в количестве 1,5:1,5:3 мл, соответственно. Процесс проводили в системе термического автоклавного разложения DAB2 (Berghof, Германия) в течение 168 часов при температуре 240°C. Предварительно все пробы подвергались термическому удару [2]. Азотная и фтористоводородная кислоты имели чистоту 7N7 и 7N, соответственно. Серная кислота фирмы Sigma-Aldrich имела чистоту 9N.

Аналитические измерения растворов, полученных после кислотного автоклавного

разложения проб SiC, проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой NexION 300D (Perkin Elmer, США) с использованием количественного метода анализа с применением стандартного, кинетического и реакционного режимов работы прибора. Анализ проводился по 29 примесным элементам (Таблица 1).

Согласно полученным результатам порошкообразный SiC, выступавший в качестве шихты при росте монокристалла, имел примесную чистоту не более 99,98 мас.% (Таблица 2). Основными примесными элементами оказались Fe, V, As, Ca и Al.

Таблица 1. Режим работы прибора при измерении концентраций элементов

Режим работы прибора	Измеряемые элементы
Стандартный	Mg, Al, Li, Be, Na, Co, Ni, As, Rb, Sr, Ag, Cd, In, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi, U
Кинетический	Zn (столкновительный газ – гелий)
Реакционный	Se, Fe, Ca, K, V, Cr, Mn, Cu, Ga (реакционный газ - аммиак)

Таблица 2. Концентрация основных примесных элементов в пробах SiC, $\times 10^{-4}$ мас.%

Элемент	Шихта	1В	1Н	2В	2Н	3В	3Н	4В	4Н
K	0,64	10,62	15,86	5,76	6,11	20,52	7,06	6,50	7,83
Cr	0,57	1,72	7,17	0,22	0,82	3,96	3,48	0,50	0,36
Fe	39,70	10,52	52,17	4,34	9,76	18,72	16,26	<0,10	0,72
V	62,40	396,56	1175,03	599,10	447,18	579,48	586,94	325,08	660,78
As	21,60	95,61	147,81	104,54	78,39	179,52	162,48	59,08	173,25
Ca	19,50	6,98	14,80	<2,01	<2,51	9,12	3,58	<3,05	<3,29
Al	80,70	12,44	42,56	1,43	0,07	13,80	2,23	<0,63	4,32
Cu	0,22	7,74	36,92	8,78	9,21	23,04	17,03	11,50	9,90
Zn	0,33	18,00	79,32	36,11	27,48	30,96	28,26	23,17	52,83
Cd	0,33	2,88	5,19	4,23	3,92	2,52	2,03	3,25	5,31
Ga	0,34	0,25	0,15	0,33	0,27	0,12	0,10	0,17	0,27
Mn	0,16	0,10	0,46	<0,18	<0,23	0,12	0,10	<0,28	<0,30
Ni	9,12	17,80	18,61	21,46	14,70	14,88	15,10	16,42	19,44
Rb	2,30	0,61	0,15	0,71	0,62	0,72	0,77	0,58	0,90
Se	1,12	2,43	11,90	9,38	9,62	47,64	5,81	9,50	14,31

Все проанализированные образцы монокристалла имели большую по сравнению с исходной шихтой концентрацию K, V, As, Cu, Zn и Ni. Этот факт указывает на то, что источником данных примесей являлось неконтролируемое загрязнение. Минимальную примесную чистоту 99,8 мас.% имела проба 1Н. Однако симметрично отобранная проба 3Н имела чистоту 99,92 мас.%. При этом концентрация некоторых примесей в пробе 1Н в два раза превосходила содержание в пробе 3Н. Сравнение результатов анализа парных проб 1В-1Н и 3В-3Н позволяет предположить, что в процессе роста монокристалла со стороны проб 1 находился источник загрязнений, действие которого ослабевало в ходе ростового процесса. Максимальную примесную чистоту 99,95 мас.% имел образец 4В.

Список литературы

1. Лучинин В.В., Таиров Ю. М. Отечественный полупроводниковый карбид кремния: шаг к паритету // Современная электроника. 2009. №7. С.4.
2. Н.В.Сычева, Е.Н. Можевитина, А.В. Хомяков, И.Х. Аветисов Определение примесей в карбиде кремния методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Успехи в химии и химической технологии: сб.науч.тр. Том XXX, У78 №3(172). – М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016.– С. 128–130.
3. Агеев О. А. и др. Карбид кремния: технология, свойства, применение //Харьков: ИСМА. – 2010. – Т. 532.

УДК 544.478:546.655:546.59

Малышева Т.Н., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В.

НАНОДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ $\text{CeO}_2\text{-SnO}_x$ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Малышева Татьяна Николаевна магистрант кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, malish2501@yandex.ru*

Либерман Елена Юрьевна к.х.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева,

Конькова Татьяна Владимировна к.т.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Россия, Москва

125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9

Синтезирован катализатор $\text{CeO}_2\text{-SnO}_x$ для окисления монооксида углерода. Проведены исследования структурных, текстурных, дисперсных и каталитических свойств. Показано, что наиболее активными являются катализаторы, синтезированные из солей нитрата церия и хлорида олова (II).

Ключевые слова: диоксид церия, оксиды олова, окисление CO, метод соосаждения.

NANOSIZED CATALYSTS $\text{CeO}_2\text{-SnO}_x$ FOR THE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE

Malysheva Tatiana Nikolaevna, Liberman Elena Yur'evna, Kon'kova Tatiana Vladimirovna.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

The synthesized catalyst $\text{CeO}_2\text{-SnO}_x$ for the oxidation of carbon monoxide. Researches of structural, textural, dispersion and catalytic properties. It is shown that the most active catalysts are synthesized from nitrate salts of cerium and tin chloride (II).

Key words: cerium dioxide, the oxides of tin, CO oxidation, the coprecipitation method is.

В современном мире технологий и автотранспорта перед человечеством стоит проблема загрязнения окружающей среды. Одним из загрязняющих веществ является монооксид углерода. Данная работа направлена на создание катализаторов для нейтрализации выхлопных газов автотранспорта и отходящих газов промышленности.

Диоксид церия является ключевым компонентом современных катализаторов детоксикации благодаря уникальной способности накапливать кислород в окислительной среде за счет перехода трехвалентного церия в четырехвалентный, а также высвобождать его в реакциях восстановления путем обратного перехода.

Добавление оксидов олова к диоксиду церия уменьшает отравление катализаторов таким «ядом» как соединения серы, содержащихся в автомобильном и дизельном топливе, что делает материалы $\text{CeO}_2\text{-SnO}_x$ перспективными для использования в автомобильных нейтрализаторах.

Цель данной работы: получение катализаторов $\text{CeO}_2\text{-SnO}_x$ и исследование каталитической активности в реакции окисления CO.

Методика получения нанодисперсных катализаторов $\text{CeO}_2\text{-SnO}_x$.

Соответствующие количества нитрата церия и хлорида олова (II) растворяли в 500 мл изопропилового спирта, конечная концентрация 0,2M. После чего проводили осаждение водным раствором аммиака до pH=11. Полученный осадок

оставляли для старения под слоем маточного раствора на 30 минут. Далее осадок центрифугировали и сушили при температуре 200°C в течение 20 часов. После сушки осадок растирали и прокаливали при температуре 550°C и 800°C.

По той же схеме были синтезированы образцы с диоксидом олова (IV).

Исследование пористой структуры и определение удельной поверхности проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе NOVA 1200e (Quantachrome, США). Дегазация образцов проводилась при температуре 200°C в течение 4 часов. Текстуальные характеристики рассчитывались с помощью программного обеспечения прибора.

Элементный состав образцов определяли рентгенофлуоресцентным методом с помощью прибора X-MAXINCAENERGY (Oxford Instruments, Великобритания) в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Фазовый состав катализаторов исследовали методом рентгеновской дифракции на установке D2 PHASER (Bruker, Германия) с монохроматическим $\text{CuK}\alpha$ -излучением с шагом 0,05°. Для идентификации фазового состава использовали картотеку JCPDS.

Дисперсные свойства катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе

высокого разрешения LEO912 AB OMEGA (разрешение – 0,2-0,34 нм).

Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления СО исследовали в реакторе проточного типа. В U-образной кварцевый реактор загружали 0,3 г катализатора. Каталитические эксперименты проводили при объемной скорости газовой смеси 1 мл/с в интервале температур 20- 350 °С. Температуру в реакционной зоне реактора определяли с помощью термопары, расположенной в центре каталитического слоя. Модельные газовые смеси (производство ОАО "Линде Газ Рус") на основе газов квалификации «осч», имели следующий состав (об.%): СО – 1,1; O₂ – 9,0; N₂ – баланс. Концентрацию оксида углерода(II) и кислорода определяли на хроматографе CHROM-5 с использованием насадочной колонки длиной 2 м и внутренним диаметром 3мм, заполненной сорбентом NaX, при 80 °С.

Из текстурных характеристик материалов (таблица 1) следует, что большая удельная поверхность у катализатора, синтезированного из диоксида церия и оксида олова (IV) прокаленного при температуре 550°С. При прокаливании при

800°С происходит резкое снижение величины удельной поверхности.

По данным просвечивающей электронной микроскопии видно, что образцы, синтезированные на основе оксида олова (IV) имеют кристаллы двух разных типов: пластинок размером 55-70 нм и сферических частиц размером 9-14 нм (рисунок 1а). Первый тип относится к диоксиду олова, а второй – диоксиду церия. Если же для синтеза использовать оксид олова (II), то наблюдается образование только кристаллов сферической формы (рисунок 1 б). Происходит формирование нанодисперсного твердого раствора CeO₂-SnO_x на основе кубической решетки диоксида церия (Fm3m). Также на правом рисунке видно, что частицы собраны в агломераты, средний размер частиц составляет 2 нм.

Рентгенофлуоресцентный анализ показал что в образце церий и олово находятся в соотношении используемом при синтезе. Также присутствуют посторонние элементы. Это объясняется тем, что при синтезе используется не одноразовая посуда и при многократном использовании эти вещества попадают на наш образец.

Таблица 1. Текстурные характеристики синтезированных образцов

Соотношение компонентов	Удельная поверхность S _{уд} , м ² /г	Общий объем V _Σ , см ³ /г	Объем V микропор
Водно-органическая среда			
Sn(IV):Ce	51,4	7,02	0,15
Sn(II):Ce (температура прокаливания 550°С)	98,3	0,182	0
Sn(II):Ce (температура прокаливания 800°С)	18,9	0,079	0

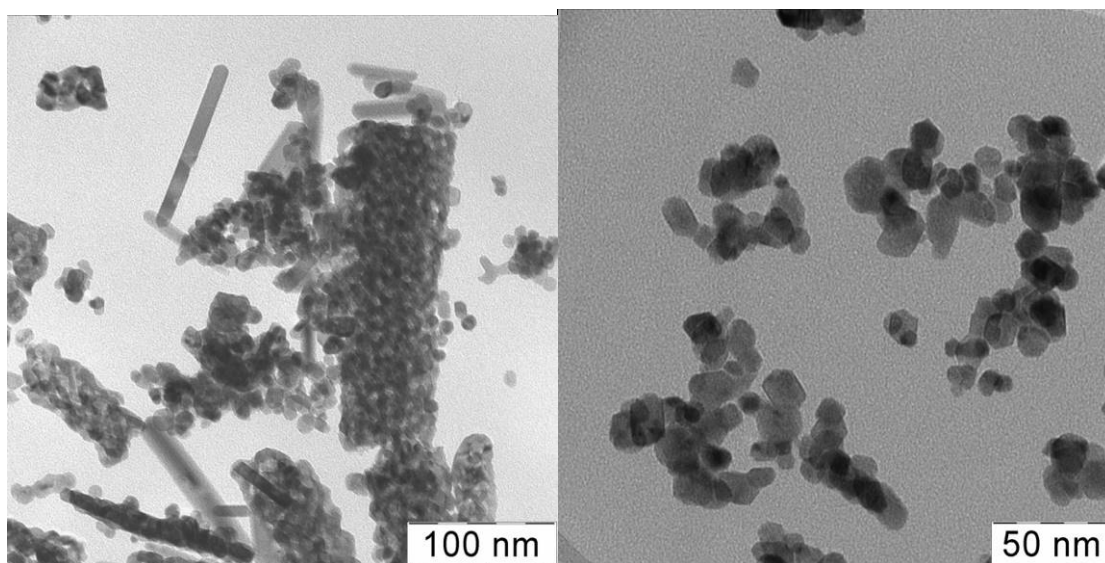


Рис.1. Электронно-микроскопические снимки катализатора: на основе диоксид церия и оксида олова (IV) (слева), на основе диоксид церия и оксида олова (II) (справа)

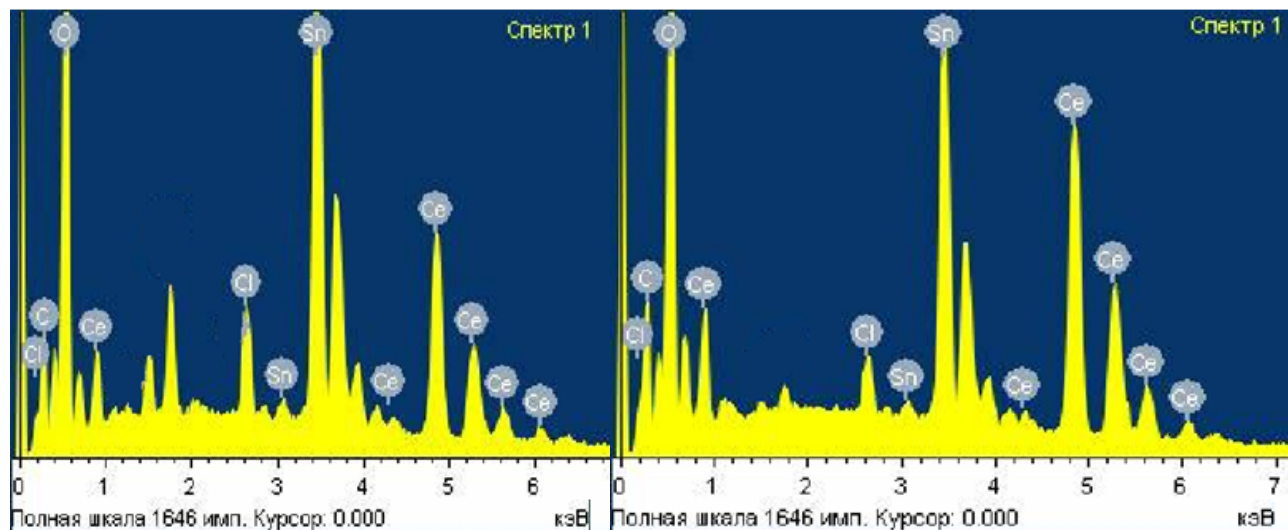


Рис. 2 Элементный состав образцов: на основе диоксид церия и оксида олова (IV) (слева), на основе диоксид церия и оксида олова (II) (справа)

Таблица 2. Элементный состав образца $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$

Элемент	Весовой, %	Атомный, %
C K	3,63	10,15
O K	32,94	69,09
Cl K	2,06	1,95
Sn L	31,48	8,90
Ce L	26,65	6,38

Таблица 3. Элементный состав образца $\text{CeO}_2\text{-SnO}$

Элемент	Весовой, %	Атомный, %
C K	3,97	12,40
O K	28,46	66,82
Cl K	1,11	1,18
Sn L	24,87	7,87
Ce L	41,07	11,01

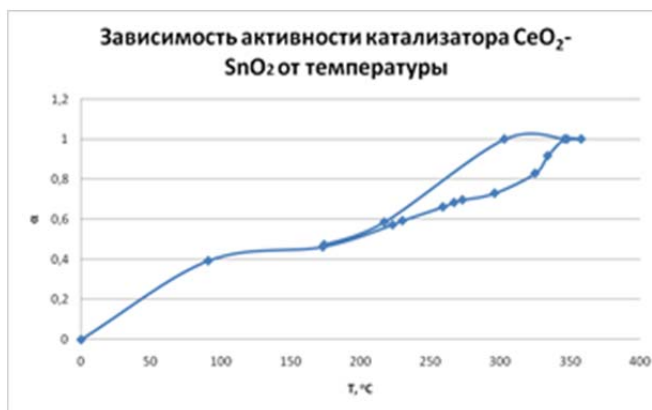
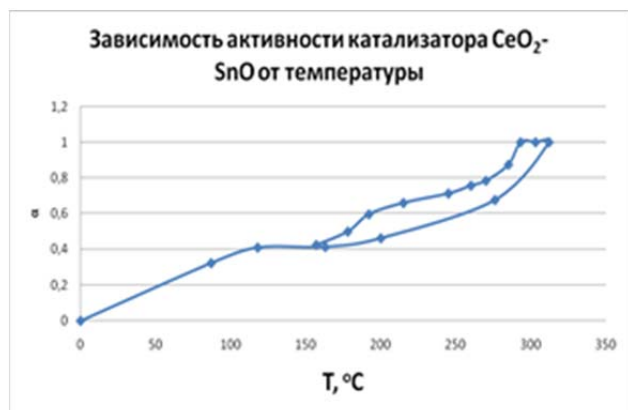


Рис. 3 Каталитическая активность катализатора $\text{CeO}_2\text{-SnO}$ (слева) и $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ (справа)

Из рисунка 3 видно, что катализатор, приготовленный из солей нитрата церия и хлорида олова (II) проявляют большую каталитическую активность, чем синтезированные с применением хлорида олова (IV)

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы: синтез лучше

проводить используя соли нитрата церия и хлорида олова (II), прокаливать образцы следует при температуре не выше 550°C , целесообразно эксплуатировать катализаторы в интервале температур $250\text{-}350^\circ\text{C}$.

УДК 542.92.73

Винникова С.А., Антонюк М.Н., Говоруха Е.Р., Петров А.Ю., Дьяконов В.А., Чашин В.А.,
Нефедова Н.В.

РАЗЛОЖЕНИЕ ОЗОНА НА СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НАНЕСЕННОГО ТИПА

Винникова Светлана Андреевна, магистр 1 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: svetlana_vinnikova@mail.ru;

Антонюк Мария Николаевна, студентка 4 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Говоруха Евгения Романовна, магистр 1 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Петров Антон Юрьевич, старший преподаватель кафедры Стандартизации и инженерно-компьютерной графики;

Дьяконов Виктор Александрович, ведущий инженер кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Чашин Валерий Александрович, ведущий научный сотрудник кафедры физической химии;

Нефедова Наталья Владимировна, к.т.н., доцент факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Деструкция озона является актуальной проблемой современности. В настоящее время каталитическое разложение озона следует признать одной из наиболее эффективных и широко применяемых технологий. В исследовании использовались катализаторы нанесенного типа. Активная фаза – серебро, нанесенное на носитель из нержавеющей стали. Для оценки эффективности конверсии было определено количество озона, разложенного на испытанном катализаторе, попутно была исследована активность катализаторов в зависимости от условий их синтеза.

Ключевые слова: нанесенные катализаторы; деструкция озона; серебряные катализаторы; очистка отходящих газов.

THE DECOMPOSITION OF OZONE ON A SILVER CATALYST OF THE TYPE CAUSED

Vinnikova S.A., Antonyuk M.N., Govorukha E.R., Petrov A.Y., Deaconov V.A., Chashchin V.A., Nefedova N.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Exhaust-contained ozone destruction remains an actual problem of the modernity. For now, ozone catalytic destruction proved to be one of most effective and widely applied technologies. Supported catalysts were used within the investigation. Silver is an active phase of the catalyst, and stainless steel acts as a carrier and support media. The ozone amount, decomposed over the catalyst being tested, allowed to assess conversion efficiency, catalyst activity dependancy on the synthesis conditions has been investigated as well.

Keywords: supported catalyst; ozone destruction; silver-containing catalysts; exhaust gases cleaning.

В России предельно допустимой концентрацией (ПДК) озона в воздухе считается 30 мкг/м³. В течение 7 лет в Москве регистрируются повышенные концентрации озона. Повышение концентрации озона является следствием антропогенного загрязнения атмосферы, что подтверждается постоянным содержанием озона над морем, составляющим 17 мкг/м³. При концентрациях озона 60 – 80 мкг/м³ и выше проявляется токсическое воздействие озона на человеческий организм, опубликованы данные о повреждении легких и бронхов, снижении иммунитета. Когда содержание озона превышает уровень в 70 мкг/м³, оно сопровождается повышением средней смертности на 0.4 % [1].

Озон широко применяется в качестве экологически чистого окислителя, в ходе эксплуатации систем воздухоочистки возникает проблема разложения остаточного озона. ПДК

выброса составляет 3.3 мкг/м³ [2]. В настоящее время для разложения озона в очистных сооружениях типа ГРОК используется катализатор нанесенного типа КНК, в состав которого входит платина концентрацией 0,015 %масс на носителе гошталом марки ГТТ [3]. Цель работы: подбор сопоставимых по эффективности, но более дешевых катализаторов деструкции озона.

В качестве носителей использовались ячеисто-каркасные металлические структуры, разработанные на кафедре физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева (патенты РФ №2184794, №2213645). Это структуры, в виде спиралевидных тел вращения, образованные дискретными проволочными элементами (рис.1). Их многократное соединение в контактных зонах приводит к получению материала с плотностью от 0,4 до 1,5 г/см³ и с полностью доступной внутренней поверхностью, геометрическая площадь которой может изменяться

от 10 до 200 см²/см³. Контур витка проволоочного элемента может иметь форму круга, эллипса, п-угольника с $n \geq 3$ и в том числе спирали Архимеда. Диаметр дискретного проволоочного элемента в 10-100 раз превышает диаметр проволоки. Шаг спирали при этом варьируется от 1,5 до 10 диаметров проволоки, а количество витков от 2-3 до 20. Спиралевидные элементы, выполненные из нержавеющей проволоки диаметром 75 мкм и свитые в спираль с внутренним диаметром 1,5-2 мм, шагом 0,5 мм, высотой 2-3 мм.



Рис.1. Внешний вид ячеисто-каркасного спиралевидного металлического носителя.

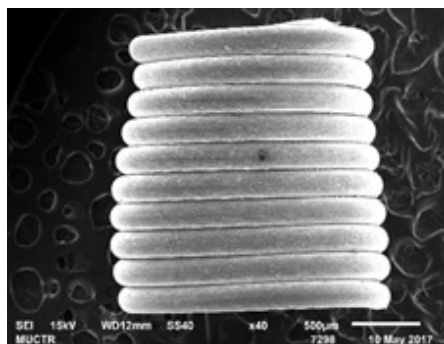


Рис. 2. Поверхность ячеисто-каркасной металлической структуры при увеличении 500 мкм



Рис.3. Спиралевидный металлический носитель, нанизанный на стекловолоконную нить.

Нержавеющий носитель имеет гладкую, неразвитую структуру (рис.2), рекомендуется развить поверхность, делая ее шероховатой для лучшего сцепления активного металла с носителем. Травлению и нанесению активной фазы подвергли гирлянду из 95 штук описанных “бусин”, насаженных на стекловолоконную нить (рис.3) для химических методов травления и нанесения, для электрохимических на никелевую проволоку. Подготовка поверхности осуществлялась методом глубокого рельефного травления, с предварительным обезжириванием носителя в

ацетоне. Травление проходило по двум методам: химическое (№1) и электрохимическое (№2) травление. Состав травящего раствора и условия проведения №1: азотная кислота HNO_3 (74% масс), KCl и H_2O . Мольное отношение $\nu_{\text{HNO}_3}/\nu_{\text{KCl}} = 5.7$. Мольное отношение $\nu_{\text{HNO}_3+\text{KCl}}/\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 4.1$. Время травления 5 мин, 2 мин, 1 мин. Отношение $\Delta m/m$, где Δm разница масс до и после травления, а m масса до травления. При времени травления 5 минут $\Delta m/m = 50\%$, при 2 минутах $\Delta m/m = 18,2\%$, при 1 минуте $\Delta m/m = 5\%$.

Электрохимическое травление: электролит – соляная кислота концентрацией 0,05 Н. Продолжительность катодного и анодного периодов 1:2, выгрузка носителя происходила в анодный период. Время травления составило 20 минут, сила тока $I=0,9$ А, напряжение $U=30$ В. Отношение $\Delta m/m = 12,3\%$. Результаты травления рис. 4.

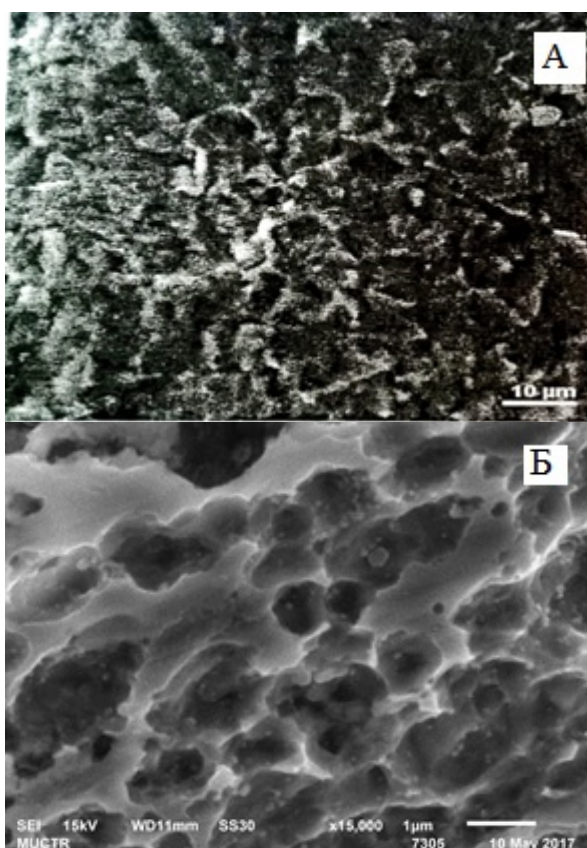


Рис. 4. Поверхность носителя: А – после химического травления; Б – после электрохимического травления.

Для нанесения серебра использовался раствор AgNO_3 концентрацией 1 %масс.

Раствор со спиралевидными элементами помещался в сушильный шкаф, нагретый до 80 °С. Процедура нанесения серебра продолжалась до полного осаждения металла из раствора. В процессе испарения происходило разложение нитрата серебра. Рекомендуется восстанавливать серебро при низких температурах, так как процесс восстановления должен проходить медленно. Количество осажденного серебра определяли исходя из данных о содержании серебра в исходном растворе.

Все синтезированные образцы исследовались на активность в процессе деструкции озона в интервале температур от 25 до 75 °С соответствующему условиям эксплуатации в реальном режиме. В U-образный реактор загружали катализатор объемом $V=1 \text{ см}^3$, затем пропускали через него озон в течении 10 минут на каждую температурную точку, для каждого образца. Скорость подачи озона составляла 3,6 м³/ч. Объем остаточного озона определялся методом обратной йодометрии, произведенной путем титрования раствора продукта реакции озона с иодидом калия 0,05 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии индикатора крахмала от черно-фиолетовой окраски до белой.

Масса остаточного озона рассчитывалась по формуле (в пересчете на час):

$$m(\text{O}_3) = 3 \frac{V}{2V_m} M(\text{O}_3),$$

где V – объем тиосульфата натрия;

V_m – молярный объем;

$M(\text{O}_3)$ – молярная масса озона.

Зависимость степени превращения от температуры при различных методах и условиях травления представлены на рис. 5.

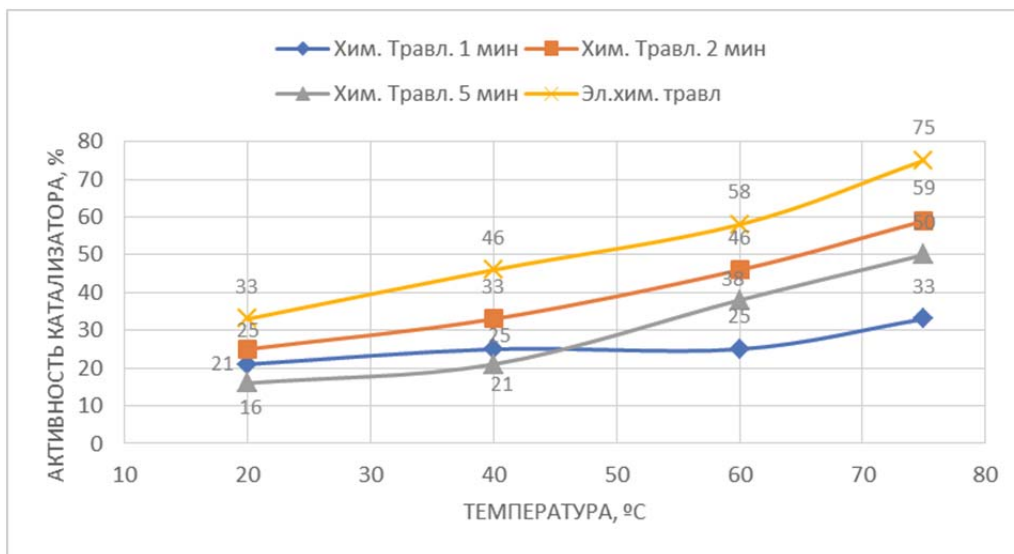


Рис. 5. Кривые зависимости активности катализатора от температуры при различных условиях и методах травления.

Изучая влияния методов и условий травления на активность катализатора термодеструкции озона, было выявлено, что активность катализатора зависит от степени травления.

Катализатор при подготовке поверхности которого применялось химическое травление в течение 1 минуты показал наихудший результат, можно сделать вывод, что отношение $\Delta m/m = 5\%$ недостаточно для хорошего сцепления металла с поверхностью.

Катализатор носитель которого протравливался химически в течение 5 минут, отношение $\Delta m/m = 50\%$, данный носитель истончился, стал хрупким, не сохранил спиралевидную структуру, как показано на рис.2, активность этого катализатора несколько лучше предыдущего при высоких температурах.

Катализатор, синтезированный методом химического травления носителя в течении 2 минут, показал наилучшую активность среди катализаторов, подготовка носителей которых осуществлялась химическим методом травления. Отношение $\Delta m/m = 18,2\%$. Согласно этим данным

можно сделать вывод, что оптимальное время травления носителя при условиях химического травления, представленного выше 2 минуты.

Катализатор, носитель которого подвергался электрохимическому травлению показал наилучший результат во всем интервале температур. Отношение $\Delta m/m = 12,3\%$. Активность этого катализатора при температуре 75 °С составила 75%абс.

Исследования поверхности выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Веденеева Н. Под озонем не ходить // Московский комсомолец. – 2016. – №27031. – С. 3.
2. Егорова Г.В., Попович М.П., Филиппов Ю.В. // Вести. Моск.ун-та. Сер. Химия. Изд-во МГУ. – 1971. – Т.12. №3. – С. 351.
3. Пицхелаури Е.Н., Емельянов Ю.М., Маевская Е.С. и др. Катализатор разложения озона. // А.С. СССР. № 286987. 1969.

УДК 66.097:628.543.22

Говоруха Е.Р., Винникова С.А., Петров А.Ю., Нефедова Н.В.

ФИНИШНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ АММИАКА**Говоруха Евгения Романовна**, магистр 1 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: eugenia.govoruha@yandex.ru;**Винникова Светлана Андреевна**, магистр 1 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;**Петров Антон Юрьевич**, старший преподаватель кафедры Стандартизации и инженерно-компьютерной графики;**Дьяконов Виктор Александрович**, к.т.н., ведущий инженер кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;**Нефедова Наталья Владимировна**, к.т.н., доцент факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

С целью изучения возможности окисления аммиака при очистке газовых выбросов исследованы образцы ферритовых катализаторов различного состава. Синтез катализаторов осуществлялся из оксалатов железа, магния и цинка; в качестве флюса использовался оксалат аммония. Температура синтеза катализаторов лежала в интервале 500-900°C, время спекания от 3 до 4 часов.

Ключевые слова: окисление аммиака, разложение аммиака, каталитическая очистка, ферритовые катализаторы.

FINISHING CATALYTIC PURIFICATION OF EXHAUST GASES FROM AMMONIA

Govoruha E.R., Vinnikova S.A., Petrov A.Y., Dyakonov V.A., Nefedova N.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

To study the possibility of oxidation of ammonia in the purification of gas emissions were studied samples of ferrite catalysts of various compositions. Synthesis of catalysts was carried out from iron, magnesium and zinc oxalates; ammonium oxalate was used as the flux. The catalyst synthesis temperature was 900°C, the sintering time was 1 hour.

Key words: oxidation of ammonia, decomposition of ammonia, catalytic purification, ferrite catalysts.

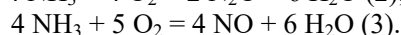
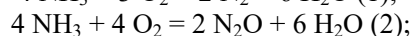
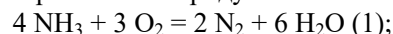
Аммиак находит широкое применение в холодильной технике и химической промышленности. Предприятия, использующие его, имеют в составе своих газовых выбросов аммиак. Из-за токсичности аммиака необходимо очищать от него выбросные газы.

Обезвреживание отходящих газов от аммиака может проводиться тремя способами: катализ, абсорбция и крекинг. В основе абсорбционной очистки лежит поглощение аммиака растворами кислот или водой. Данный способ не является эффективным при наличии примесей, усложняющих абсорбцию, или при малых концентрациях аммиака [1-3].

Метод крекинга эффективен, но требует значительных капитальных и энергетических вложений [4]. Как и абсорбционный метод, крекинг малопригоден для очистки выбросов с низкой концентрацией аммиака, в силу значительного расхода топлива. Так же следует учитывать, что при сжигании аммиака образуются термические оксиды азота, загрязняющие атмосферу. Процесс крекинга зачастую дополняют системой доочистки продуктов [5, 6].

Каталитический метод очистки отходящих газов от аммиака обеспечивает высокую степень очистки без больших энергетических затрат.

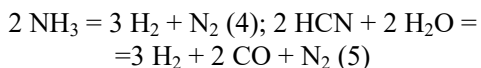
Каталитическое окисление аммиака может приводить к различным продуктам:



Направление процесса определяется выбранным катализатором [6]. В ходе данного исследования изучалось разложение аммиака до молекулярного азота по реакции (1).

Помимо рассмотренных методов очистки отходящих газов от аммиака существует двухступенчатая установка, включающая в себя адсорбцию аммиака высокеемким хемосорбентом с последующими его десорбцией и каталитическим окислением десорбированного аммиака. Данный способ очистки применяют при низких концентрациях загрязнителей или их многокомпонентности. Носитель для хемосорбента – активный оксид алюминия.

В коксохимических производствах широко применяют диссоциацию аммиака [7]. При наличии восстановительной атмосферы на катализаторе протекают реакции:



Газ, полученный при диссоциации аммиака, имеет широкую область использования. Так, полученная азотоводородная смесь, после дополнительной очистки от остаточного аммиака, может быть использована для получения защитных атмосфер. Другая область применения этого газа – восстановительная активация промышленных катализаторов установок синтеза аммиака в период пуска на площадках, не имеющих источников водорода. В таких установках предусмотрена очистка азотоводородной смеси от остаточного аммиака [8].

Для выполнения процесса необходимы следующие условия:

- широкий диапазон концентраций аммиака
- устойчивый режим работы в большом интервале объемов выбросов
- доступность катализаторов
- минимизированные затраты ресурсов
- срок службы катализатора при рабочих температурах не менее 5-7 лет
- содержание остаточного аммиака не более 0,1 % [9].

Для изучения процесса каталитического окисления и диссоциации аммиака была создана лабораторная установка, которая состояла из

нескольких блоков: блок подготовки газа, реакционный блок и аналитический блок. Степень очистки отходящих газов оценивалась путем титрования отходящего из реакционного аппарата газа на содержание аммиака (% об.).

С целью оценки эффективности процесса исходный газ анализировался на содержание аммиака до реактора. Дополнительно исходный и очищенный газы исследовались на содержание кислорода. Анализ проводился хроматографическим и фотоколориметрическим методом. Степень превращения аммиака рассчитывалась исходя из результатов анализа газового потока до и после реактора.

Образцы катализаторов для лабораторных исследований были получены термолизом в интервале температур 500-900°C смеси органических солей железа и соответствующих металлов (марганца, кобальта, церия), контроль атмосферы в зоне синтеза обеспечивал флюс – оксалат аммония, количество которого для всех образцов было в 4 раза выше, чем масса смеси оксалатов металлов. Характеристика синтезированных образцов представлена в таблице 1. Такое решение позволило исследовать особенности термолиза органических солей металлов в восстановительной атмосфере.

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов

Каталитическая система	Соотношение	Температура спекания, °C	Время спекания, час	№ образца
Fe-Mn	1:1	500	4	I
		900	3	II
	2:1	500	4	III
		900	3	IV
Fe-Co	1:1	500	4	V
		900	3	VI
	2:1	500	4	VII
		900	3	VIII
Fe-Ce	1:1	500	4	IX
		900	3	X
	2:1	500	4	XI
		900	3	XII
Fe-Co-Ce	1:1:1	500	4	XIII
		900	3	XIV
	2:1:1	500	4	XV
		900	3	XVI

Выбор солей органических кислот, а именно оксалатов, в качестве исходного сырья для катализаторов обусловлен справочными данными о твердофазном разложении солей различных переходных металлов.

Смесь исходных реагентов перемешивали и диспергировали при помощи шаровой мельницы. Скорость нагрева образцов печи 225°/час. Время спекания от 3 до 4 часов. Подвергшиеся термолизу образцы остывали вместе с печью в течение часа. Окончательное охлаждение образцов проходила в эксикаторе, заполненном смесью цеолита и

силикагеля, продуктом предварительно высокочистым азотом. Перед испытанием на активность образцы диспергировали до фракции 1÷3 мм.

В реакции окисления аммиака до молекулярного азота (1) лучшей активностью обладает железоманганцевые образцы. При варьировании начального содержания аммиака от 6 до 2 % об. степень очистки на образцах I-IV в 1,5-2 раза выше, чем у образцов V-XVI, независимо от температуры спекания и соотношения металлов.

В целом, железо-марганцевые системы показали хорошие конверсионные показатели и высокую термическую стабильность, кроме того, они характеризуются наименьшим временем регенерации. Термолиз при 500°C позволяет получить более развитую поверхность по сравнению с температурой 900°C. При 500°C величина удельной поверхности составляла 25 м²/г, а при 900°C меньше 10 м²/г. Образцы I и II менее активны, чем образцы III и IV, независимо от температуры спекания. Активность образцов III и IV составляла, соответственно, 97% и 95%. С увеличением времени работы катализаторов от 3 до 15 суток активность образца III снизилась на 20%, а у образца IV осталась практически на том же уровне и составляла 94,5-95%. По видимому, это связано с нестабильностью структуры катализатора, синтезированного при 500°C, и в процессе его эксплуатации происходит дезактивация и изменение структурных параметров. При 900°C произошло, по видимому, изменение размера пор и образование кристаллитов в структуре образца, что свидетельствует о достаточно высокой интенсивности твердофазных процессов массопереноса в катализаторной шихте.

Очистка низкоконтентированных аммиаксодержащих выбросов по реакции (4) изучалась на ферритах кобальта и церия, показавших высокую степень разложения аммиака в интервале температур 500-400°C. Предварительные исследования по варьированию состава катализатора и температуры спекания показали преимущества образцов Fe-Ce и Fe-Co с соотношением 1:1 и 2:1. Выбор времени термолиза обусловлен условиями, необходимыми для получения развитой поверхности (500°C) и образованием твердых растворов (900°C). Литературные данные показывают, что любое взаимодействие между исходными термически нестойкими соединениями, из которых образуются реакционноспособные оксиды, будет положительно влиять на свойства синтезируемых катализаторов и при этом можно ожидать снижение оптимальной температуры обработки. Аналогичное явление мы наблюдали при синтезе катализаторов в области 500°C. По активности, на начальном этапе, они оказались активнее, чем образцы, синтезированные при 900°C. Но в процессе эксплуатации значения величин активности сблизались, а при дальнейшем увеличении времени эксплуатации катализаторы, синтезированные при 900°C, превысили активность образцов V, VII, IX, XI, XIII, XV. Если в начальный момент эксплуатации для всех образцов, синтезированных при 500°C, степень разложения аммиака составляла 99,5%, то через уже 10 суток она снизилась до 95%. При этом образцы, содержащие повышенное количество железа, более активны, чем образцы с пониженным содержанием железа.

Интересный факт обнаружен при совместном введении в образцы кобальта и церия: так, феррит кобальта показал при 400°C степень разложения 92%, феррит церия – 90%, а железо-цериево-

кобальтовый катализатор показал степень разложения 99%.

Таким образом, в результате проделанной работы показано:

1. Влияние химической природы исходных компонентов, условий их подготовки и термообработки на формирование фазовой структуры катализаторов.
2. Показано, что условия термообработки (500 и 900°C) влияют в дальнейшем на активность катализаторов, как в реакции окисления, так и в реакции разложения аммиака. При этом для обеих реакций в начале эксплуатации более активны образцы, спекенные при 500°C, с увеличением времени эксплуатации активность их снижается, в то время как образцы, синтезированные при 900°C, стабильны по активности во времени.
3. Проведенные исследования показали, что при приготовлении активных катализаторов для обеих реакций целесообразно использование в качестве исходного сырья термически нестойких соединений, которыми являются оксалаты и соли аммония. Для взаимодействия компонентов катализаторной шихты в твердой фазе необходимо обеспечить равномерное распределение компонентов с образованием химических соединений между ними, термолиз которых приводит к взаимодействию оксидов при их одновременном образовании.

Полученные результаты позволяют рекомендовать разработанный метод приготовления железо-марганцевых катализаторов для окисления аммиака, а для диссоциации аммиака – ферритовые катализаторы на основе кобальта и церия.

Список литературы

1. Жихарев М.И., Назаретова И.А., Жилищное и коммунальное хозяйство, 1993. № 6, С. 24.
2. Справочник азотчика, Москва, Химия, 1985.
3. Meinel Siegfried, Wondraczek Werner, Scilling Horst, Pat. 290592 GDR, Publ.06.06.91.
4. Siemens A.Y., Pat. 3717194 FRG, Publ.01.12.88.
5. Ванчурин В.И., Бесков В.С., Семенов Г.М., // Химическая промышленность, 1997. № 10.
6. Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф., Каталитическое окисление аммиака // Москва, Химия, 1983.
7. Голосман Е.З., Катализаторы для процессов пролущения защитных атмосфер // Сталь. 1996. № 8. С. 55-57.
8. Голосман Е.З., Очистка технологических и выбросных газов с использованием промышленных цементсодержащих катализаторов // Хим. технология. 2000. № 12. С. 25-35.
9. Евремов В.Н. [и др.], Очистка от аммиака низкоконтентированных содержащих аммиак вентиляционных выбросов // Хим. пром. 1995. № 10. С. 43-48.

УДК 53.09:541.183/.183.7:620.182.23

Казьмина К.В., Ахметшин Э.А.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АБРАЗИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ С УЧАСТИЕМ СМАЗЫВАЮЩЕ-ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ НА ПРИМЕРЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА

Казьмина Ксения Вадимовна, обучающийся факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, e-mail: kazminakv@mail.ru;

Ахметшин Эдуард Анварович, ассистент кафедры технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, e-mail: 4966945@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе изучался характер разрушения кристаллической структуры монокристаллического кварца при элементарном абразивном воздействии. В ходе работы исследовалось влияние СОЖ на царапину, формируемую в процессе воздействия индентора, и на параметры образованной структурно-нарушенной области. По итогам работы была выдвинута гипотеза, указывающая на дискретный характер разрушения при абразивном воздействии и его связь с упругими свойствами материалов; отмечено влияние СОЖ на характер разрушения при воздействии индентора.

Ключевые слова: шлифование, монокристаллический кварц, разрушение, смазывающе-охлаждающая жидкость, абразивное воздействие, трещина.

STUDY OF ELEMENTARY ABRASIVE INFLUENCE WITH PARTICIPATION OF CUTTING FLUID ON THE EXAMPLE OF A MONOCRYSTALLINE QUARTZ

Kazmina K.V., Akhmetshin E.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The character of the destruction of the crystal structure of monocrystalline quartz under elementary abrasive action was studied. In the course of this work was explored the effect of the cutting fluid on the crack formed during the exposure of the indenter and on the parameters of the formed structurally disturbed area. Based on the results of the work a hypothesis was put forward, indicating a discrete nature of destruction under abrasive action and its connection with the elastic properties of materials; The effect of the cutting fluid on the character of destruction under the influence of the indenter was noted.

Keywords: grinding, monocrystalline quartz, destruction, cutting fluid, abrasive action, crack.

Важнейшим этапом обработки материалов оптической, электронной, ювелирной промышленности является процесс шлифования. По литературным данным шлифование – процесс массового скоростного микрорезания (царапания) поверхностных слоев твердых тел большим числом мельчайших шлифующих зерен, сцементированных в инструмент с помощью связки [1]. Однако это определение не соответствует наблюдаемой картине процесса шлифования для различных материалов. Очень важно, что процессы шлифования металлов и неметаллов кардинально различаются: механическая обработка металлов протекает путем микрорезания, так как металлы проявляют пластические свойства, тогда как шлифование хрупко разрушаемых материалов происходит за счет скалывания частей материала с поверхности. Обзор современных иностранных и российских публикаций не дает исчерпывающего ответа на вопрос, как протекает сам процесс шлифования. Поэтому процесс

шлифования хрупко разрушаемых кристаллических материалов требует отдельного, глубокого изучения.

Кроме того, необходимо изучение влияния различных факторов в процессе механического разрушения. На сегодняшний день недостаточно исследовано влияние таких факторов, как нагрузка, скорость вращения инструмента, природа и свойства смазывающе-охлаждающей жидкости (СОЖ). По литературным данным [1] роль СОЖ сводится к тому, что она служит для снижения трения при обработке, охлаждения и уменьшения износа инструмента, удаления шлама, кроме того СОЖ значительно снижает вероятность повреждения поверхностей обрабатываемых деталей и инструмента. Но на наш взгляд, роль СОЖ в процессе шлифования не до конца изучена.

Шлифование является процессом массового царапания, и механизм разрушения при шлифовании рассматривается в основном с этой позиции, однако, такое рассмотрение не позволяет получить ответы на многие вопросы. Поэтому важнейшим этапом в

исследовании различных абразивных воздействий является моделирование этих процессов на примере единичного абразивного воздействия.

Данная работа посвящена изучению элементарного абразивного воздействия как с участием СОЖ, так и без него.

Объектом изучения в экспериментальной части работы была царапина, образованная при волочении индентора с алмазным наконечником по поверхности монокристаллического кварца при некоторой нагрузке. Целью было наблюдение элементов разрушения кристаллической структуры после элементарного абразивного воздействия. Изучение структуры образцов проводилось на оптическом микроскопе МИН-8 и при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Все исследования проводились на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И.Менделеева, СЭМ проводил сотрудник кафедры, ведущий инженер Сайфутяров Р. на микроскопе Vega3 от компании Tescan.

Для проведения экспериментов были приготовлены прямоугольные образцы монокристаллического кварца, ориентированные по z-сечению, двух видов: полированные и шлифованные на планшайбе с металлоорганической связкой с размером зерен абразива 20/14, которая фактически не оставляет структурно-нарушенного

слоя, сформированного на предыдущих стадиях [2]. Выбор разных типов поверхностей образцов был обусловлен тем, что характер поверхности существенно влияет на ее смачиваемость смазывающе-охлаждающей жидкостью и скольжение индентора по поверхности. После приготовленные образцы царапались индентором в присутствии СОЖ разной химической природы: дистиллированной воды, этанола (95%), раствора электролита (ZnSO_4 1%) и минерального масла.

После получения единичных трещин образцы изучались на оптическом микроскопе МИН-8 ($\times 100$). Под микроскопом рассматривались небольшие участки трещины (~ 1 мм), на которых наблюдается основной след волочения индентора и расходящиеся от него равноудаленные оперяющие микротрещины. (Рисунок 1).

Основной целью проведения СЭМ было наблюдение элементов разрушения кристаллической структуры после оказания элементарного абразивного воздействия на поперечном и продольном сколе. Для этого часть образцов раскалывалась таким образом, чтобы скол проходил поперек царапины, а другая часть, чтобы скол был вдоль трещины. Затем образцы были направлены на СЭМ. Результаты исследований приведены на рисунках 2 и 3.

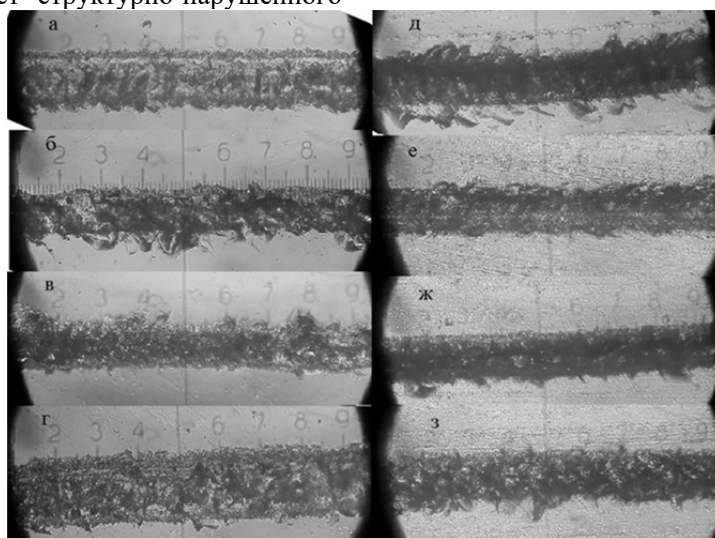


Рис.1. Снимки царапин, полученных на полированных образцах монокристаллического кварца (а-г) и на шлифованных образцах (д-з) с использованием различных СОЖ (а, д – дистиллированная вода; б, е – этанол (95%); в, ж – раствор электролита; г, з – минеральное масло).

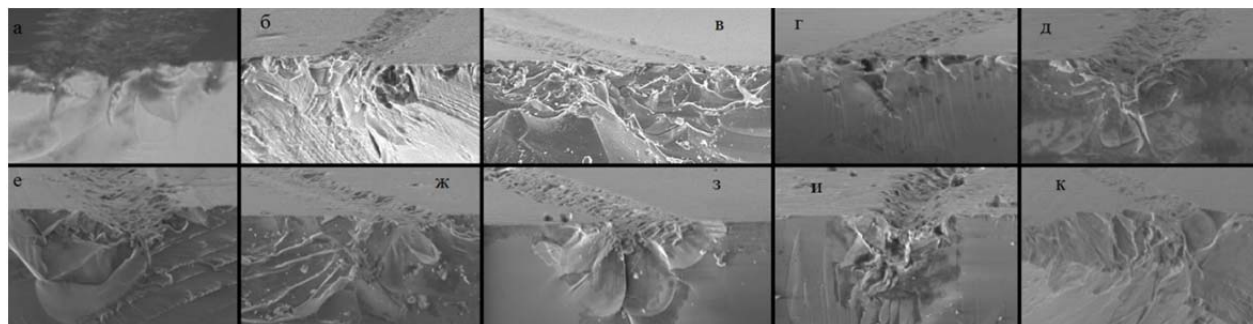


Рис. 2 Снимки СЭМ поперечных сколов царапин, полученных на полированных образцах монокристаллического кварца (а-д) и на шлифованных образцах (е-к) с использованием различных СОЖ (а, е – дистиллированная вода; б, ж – этанол (95%); в, з – раствор электролита; г, и – минеральное масло; д, к – без СОЖ).

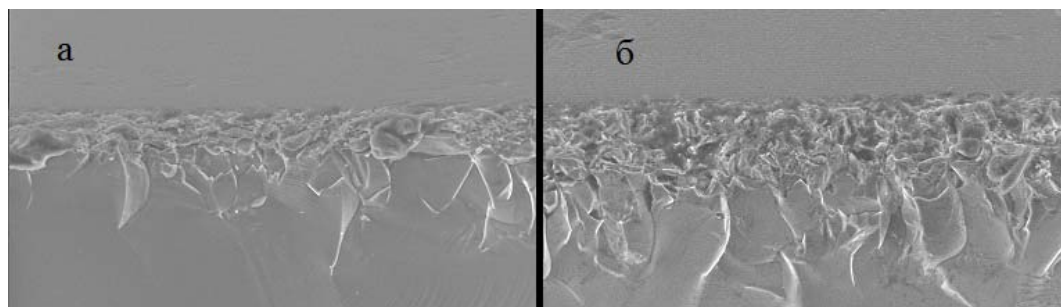


Рис. 3 Снимок СЭМ продольного скола царапины, полученной на полированном образце монокристаллического кварца (а) и на шлифованном образце (б) с использованием электролита в качестве СОЖ.

На снимках, сделанных на оптическом микроскопе ($\times 100$), наблюдаются радиально расходящиеся оперяющие трещины, которые повторяются с определенным для каждого образца шагом. Это может свидетельствовать о том, что процесс образования основной, магистральной трещины протекает дискретно. В свою очередь это может быть связано с тем, что до момента, когда значение напряжения достигнет величины, равной пределу упругости, будет происходить упругая деформация, а при достижении значения предела упругости, произойдет разрушение. Так как процесс шлифования осуществляется только при условии наличия нагрузки и волочении индентора, твердость которого превышает твердость шлифуемого материала, то такой процесс нагружения и «разрядки» будет происходить многократно и дискретно.

Изображения поперечных сколов царапин, полученные при помощи СЭМ, позволяют наблюдать структурно-нарушенные области, образованные в процессе воздействия индентора. Они представляют собой радиальные трещиноватые зоны вокруг выхода царапины. На снимках продольных сколов эти трещины имеют дугообразную форму и так же, как и оперяющие трещины на снимках с оптического микроскопа, повторяются с некоторой периодичностью. Глубина и характер трещиноватой области для каждого образца отличаются, как в зависимости от качества поверхности образца, так и в зависимости от состава СОЖ.

Структурно-нарушенная область, формируемая на образцах, которые были отполированы, менее разветвленная и имеет меньшую глубину, чем на тех, которые были шлифованы на планшайбе с металлорганической связкой с размером зерен абразива 20/14.

Определенная периодичность оперяющих трещин, различные глубина и характер трещиноватости структурно-нарушенной области для каждого образца могут быть связаны с влиянием на процесс разрушения смазывающе-охлаждающей жидкости. Влияние состава СОЖ на механизм

разрушения хрупких материалов при шлифовании более подробно рассмотрено в статье [3].

На основании результатов проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

1. Разрушение при единичном абразивном воздействии на монокристаллический кварц носит дискретный характер, который связан с характером деформации при вдавливании индентора в поверхность шлифуемого материала.

2. В зависимости от состава и природы СОЖ будут меняться глубина и характер структурно-нарушенной области, формируемой при абразивном воздействии. Так при использовании воды в качестве СОЖ в нашем случае образовалась трещиноватая область, имеющая глубину в 1,75 раз большую, чем при использовании минерального масла.

3. На глубину и характер структурно-нарушенной области оказывает влияние не только состав СОЖ, но и качество обрабатываемой поверхности. Так на отполированных образцах при элементарном абразивном воздействии структурно-нарушенная область имеет меньшую глубину и разветвленность трещин, чем область, формируемая на шлифованных образцах.

Литература

1. Маслов Е. Н. Теория шлифования материалов. М., «Машиностроение», 1974, 320 с.
2. Голодова М.В., Ахметшин Э.А. Влияние состава смазывающе-охлаждающих жидкостей на параметры структурно-нарушенного слоя при шлифовании монокристаллического кварца [Текст] : ВКР / Голодова М.В. ; Науч. рук. асс.Ахметшин Э.А. - М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. - с.
3. Казьмина К.В., Ахметшин Э.А. Влияние состава смазывающе-охлаждающих жидкостей на характер шлифования монокристаллического кварца//Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXX, № 3 (172). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 152 с.

УДК 546.824-31

Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА МЕТОДОМ АНОДИРОВАНИЯ ТИТАНА ВО ФТОРИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, ФОРМАМИДА И ГЛИЦЕРИНА

Денисенко Андрей Викторович аспирант кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева,
andreydenisenko92@gmail.com *

Морозов Александр Николаевич к.х.н., главный специалист ЦКП им. Д. И. Менделеева

Михайличенко Анатолий Игнатьевич д.х.н., профессор кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Россия, Москва

125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9

В представленной работе методом анодирования во фторидсодержащих электролитах на основе этиленгликоля, формамида, глицерина (0,5 мас.% NH_4F и 4 мас.% H_2O) получены наноструктурированные покрытия диоксида титана. Исследованы морфологические и структурные свойства покрытий. Продемонстрирована взаимосвязь свойств покрытий с физическими свойствами органической основы электролита.

Ключевые слова: анодирование титана, диоксид титана, наноструктурированные покрытия, нанотрубки

FORMATION NANOSTRUCTURE TITANIA BY ANODIZING TITAN IN FLUORIDE CONTAINING ELECTROLYTES BASED ON ETHYLENE GLYCOL, FORMAMIDE AND GLYCEROL

Denisenko A.V., Morozov A.N., Mikhailichenko A.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In present work nanostructure coatings of dioxide titanium were obtained by anodizing of titanium in fluoride-containing electrolyte solutions basis on ethylene glycol, formamide, glycerol (0,5 wt. % NH_4F and 4 wt. % H_2O). Investigated morphological and structure properties of coatings. The relationship between properties of coatings and physical properties of organic basis of electrolyte was demonstrated.

Key words: anodizing, titanium, titania, nanostructure coatings, nanotubes

Анодное оксидирование титана является одним из самых перспективных методов создания наноструктурированных пленок TiO_2 . Метод достаточно прост и дешев, что особенно привлекает внимание со стороны ученых и инженеров. Анодирование титана позволяет получать мезопористые наноструктурированные пленки диоксида титана непосредственно на подложке, что крайне выгодно с технологической точки дальнейшего применения материала. Анодный наноструктурированный диоксид титана, полученный во фторидсодержащих растворах, представляет собой пленочное покрытие, состоящее из массива нанотрубок (НТ), обладающих узким распределением по размерам и высокой степенью самоорганизации. Интерес к нанотрубчатым пленкам диоксида титана (НТП TiO_2) обусловлен их уникальной открытой тубулярной структурой, благодаря чему этот материал является перспективным для формирования на его основе различных полифункциональных материалов. На пористую структуру анодного оксида титана влияет ряд факторов, ключевым из которых, несомненно, является состав раствора анодирования. Ранее нами было изучено влияние содержания воды и фтористого аммония в этиленгликоле [1,2] на морфологию и геометрические характеристики получаемых пленок TiO_2 . В настоящей работе представлены результаты исследования влияния

различных органических растворителей, используемых в качестве основы раствора анодирования титана, на морфологические и структурные свойства формируемых пленок оксида титана.

Процесс анодирования титана осуществляли в двухэлектродной ячейке в потенциостатическом режиме при 60 В и температуре 25°C. В качестве подложки использовали металлический титан марки ВТ – 1.00 размером 20×20×0,3 мм. Перед анодированием подложку в течение 10 минут обрабатывали ультразвуком в 2 М растворе соляной кислоты и в ацетоне с целью очистки и обезжиривания поверхности, затем сушили в потоке азота. В качестве катода применяли платиновую фольгу. Анодирование титана проводили в течение 90 минут. В зависимости от эксперимента в качестве раствора анодирования использовали этиленгликоль (1), формамид (2), глицерин (3), содержащие 4 мас. % H_2O и 0,5 мас. % NH_4F .

Структуру и морфологию образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в режиме детектирования вторичных электронов на микроскопе JSM-6510 LV («JEOL», Япония), установленного в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

Результаты исследования поверхности полученных пленок с помощью РЭМ представлены на рисунках 1-2. Видно, что высокоорганизованная

структура из НТ TiO_2 формируется только при анодировании титана в растворе на основе этиленгликоля (рисунок 1а, рисунок 2а). Из микрофотографий скола пленок (рисунок 2а) видно, что НТ TiO_2 располагаются строго параллельно друг другу и перпендикулярно металлической подложке. Согласно данным РЭМ, внутренний диаметр НТ TiO_2 , полученных в этиленгликоле, составил 115 нм, длина – 15,8 мкм, толщина стенки – 10 нм.

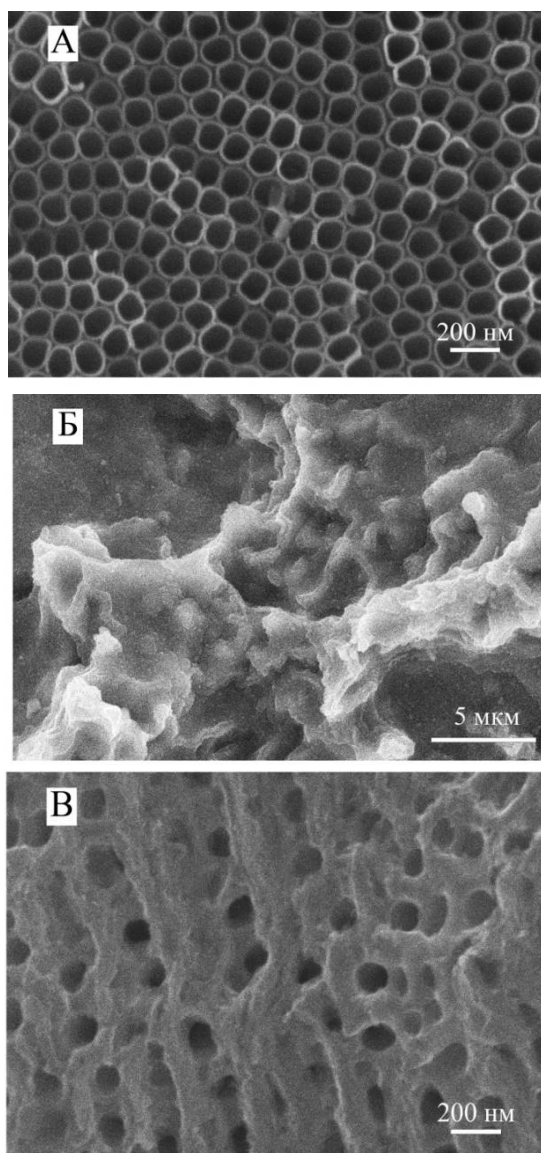


Рисунок 1. Микрофотографии РЭМ поверхности пленок TiO_2 , полученных анодированием титана в различных органических растворителях: а – этиленгликоль, б – формамид, в – глицерин

Из данных РЭМ, представленных на рисунке 1б, видно, что при анодировании титана во фторидсодержащем растворе на основе формамида, не наблюдается формирование нанотрубчатой структуры диоксида титана. К тому же, полученный образец представляет собой структурированное непористое покрытие.

В свою очередь, поверхность образца (рисунок 1в), полученного анодированием титана во фторидсодержащем растворе на основе глицерина, обладает мезопористой структурой. Более того, из

микрофотографий скола покрытия, представленных на рисунке 2б, видно, что покрытие состоит из НТ TiO_2 . Вероятно, что из-за низкой активности фторид-ионов в глицерине не происходит растворение плотных слоев оксида титана на поверхности покрытия. Данное наблюдение подтверждается микрофотографиями скола пленки (рисунок 2б), из которой видно, что внешняя поверхность НТ TiO_2 является ребристой. Аналогичная ситуация наблюдалась при анодировании титана в этиленгликоле, содержащем менее 0,1 мас.% NH_4F [2]. Согласно данным РЭМ, внутренний диаметр НТ TiO_2 , полученных в глицерине, составил 105 нм, а длина – 2,4 мкм.

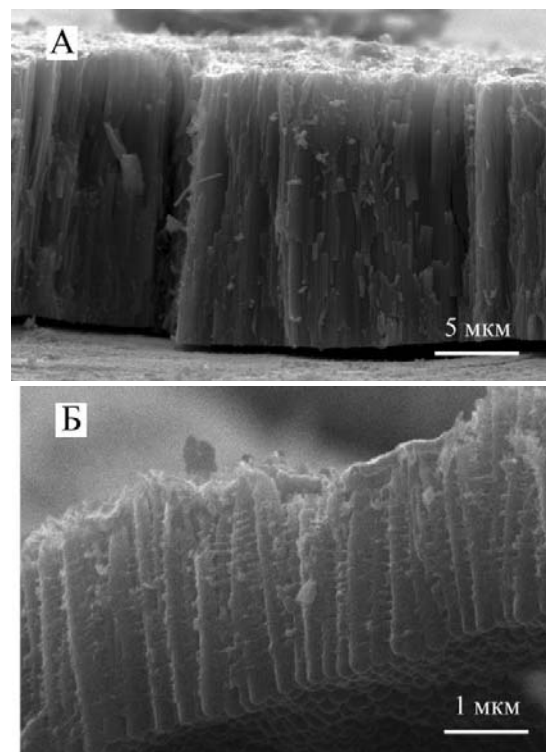


Рисунок 2. Микрофотографии РЭМ скола пленок TiO_2 , полученных анодированием титана в различных органических растворителях: а – этиленгликоль, б – глицерин

В соответствии с представленными данными РЭМ, можно заключить, что выбор органического растворителя для фторидсодержащих растворов анодирования титана является важнейшим фактором, влияющим на морфологию получаемых покрытий. Обусловлено это тем, что физические свойства используемого растворителя определяют коэффициенты активности и диффузии ионов в растворе анодирования, которые, соответственно, влияют на структуру получаемых покрытий TiO_2 . С целью установления взаимосвязи между свойствами используемых органических растворителей и структурой формируемых покрытий TiO_2 было выполнено сопоставление полученных данных со справочными. В таблице 1 представлены основные свойства используемых органических растворителей, которые являются определяющими параметрами для процесса получения упорядоченной структуры из НТ TiO_2 .

Таблица 1. Физические свойства этиленгликоля, формамида и глицерина при 25 °С [3,4,5]

Параметр	Этиленгликоль	Формамид	Глицерин
Плотность, г/мл	1,11	1,13	1,26
Диэлектрическая проницаемость	34,5	109,5	42,5
Проводимость, См·см ⁻¹	1,16·10 ⁻⁶	1,98·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁶
Вязкость, сП	13,55	3,3	945

Как видно из справочных данных, плотность и электрическая проводимость исследуемых растворителей лежат в одном диапазоне. Стоит отметить, что формамид обладает наибольшей диэлектрической проницаемостью и минимальным значением вязкости среди анализируемых растворителей. Вероятно, что за счет высокой диэлектрической проницаемости и низкой вязкости в растворах анодирования на основе формамида наблюдается высокая активность фторид-ионов, что приводит к растворению пористой структуры и образованию плотной непористой пленки TiO₂ (рисунок 16). В тоже время, из-за высокого показателя вязкости в растворах анодирования на основе глицерина существенно снижается подвижность фторид-ионов, что приводит к образованию неупорядоченной структуры из НТ TiO₂ с сильно шероховатой структурой (рисунок 26). Таким образом, можно сделать вывод, что с повышением вязкости среды скорость образования нанотрубчатой структуры снижается, за счет ухудшения диффузии ионов, что подтверждается данными РЭМ. С увеличением вязкости среды в 70 раз длина получаемых нанотрубок уменьшается с 15,8 мкм до 2,4 мкм (в 6,5 раза), а также изменяется морфология получаемых покрытий из НТ TiO₂.

В настоящей работе продемонстрировано влияние природы органической основы фторидсодержащего раствора анодирования на структуру и морфологию покрытий диоксида титана, получаемых методом электрохимического окисления титана. С помощью РЭМ продемонстрировано различие морфологических и геометрических характеристик полученных пленок TiO₂. Показано, что в растворе на основе этиленгликоля получены пленки из НТ TiO₂, обладающих гладкой внешней поверхностью и локальной гексагональной самоорганизацией. Применение других органических растворителей (глицерина и формамида) не привело к образованию упорядоченной пористой структуры. Отмечено, что при использовании формамида, обладающего высоким значением диэлектрической проницаемости (более 100), происходит образование непористой плотной пленки TiO₂. При анодировании

титана в глицерине наблюдается образование неупорядоченной структуры из НТ TiO₂ с шероховатой поверхностью стенок. Установлено, что вязкость используемого растворителя является критическим параметром фторидсодержащего раствора, который оказывает существенное влияние на морфологию получаемых покрытий, а также на скорость роста НТ TiO₂ в длину. С увеличением вязкости раствора анодирования в 70 раз скорость роста снижается в 6,5 раза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00507 мол_а по теме: «Разработка и получение композитного катализатора на основе нанотрубок диоксида титана для процессов фотокаталитической очистки воздушной и водной среды».

Список литературы

1. Денисенко А.В., Морозов А.Н. Михайличенко А.И. Получение покрытий из нанотрубок TiO₂ методом анодирования титана в электролитах на основе этиленгликоля с различным содержанием воды. // Успехи в химии и химической технологии – 2015. – т. XXIX, № 3 – С. 71-73.
2. Денисенко А.В., Пекарева Н.В. Морозов А.Н. Михайличенко А.И. Влияние концентрации фторид-ионов на морфологию пленок TiO₂, получаемых анодированием титана в водноэтиленгликолевых растворах // Успехи в химии и химической технологии – 2016. – т. XXX, № 3 – С. 92-94.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки – Москва: Издательство Иностранной Литературы, 1958 – С.121 - 125.
4. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии – Москва: Мир, 1994 – С. 92-93.
5. Свойства органических соединений. Справочник под редакцией А.А. Потехина - Ленинград: Химия, 1984 – С. 520.

УДК 547.1'13: 535.372: 666.11.002.34

Анурова М.О., Рунина К.И., Петрова О.Б.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОДБОР ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКЛЯННЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ

Анурова Мария Олеговна, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов, e-mail: maria_anurova93@mail.ru;
Рунина Кристина Игоревна, студент 4-ого курса кафедры химии и технологии кристаллов;
Петрова Ольга Борисовна, к.х.н, доцент кафедры химии и технологии кристаллов.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

Синтезированы свинцовые боратные, фтороборатные и фторосиликоборатные стекла и изучены их характеристики. По совокупности оптических и механических свойств произведена оценка пригодности стекол для синтеза на их основе люминесцентных гибридных материалов с β -дикетонowymi комплексами лантаноидов.

Ключевые слова: гибридные материалы, легкоплавкие стекла, ширина запрещенной зоны

INVESTIGATION AND SELECTION OF LOW-MELT GLASS MATRICES FOR SYNTHESIS OF HYBRID MATERIALS BASED ON ORGANIC PHOSPHORES

Anurova M.O., Runina K.I., Petrova O.B.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Lead borate, fluoroborate and fluorosilicoborate glasses were synthesized and their characteristics were studied. On the basis of optical and mechanical properties, an assessment was made of the suitability of glasses for the synthesis of luminescent hybrid materials with β -diketone lanthanide complexes.

Keywords: hybrid materials, low-melting glasses, optical bandgap.

Светодиоды, вероятно, станут наиболее востребованным видом источников освещения в XXI веке и постепенно будут вытеснять лампы накаливания и ртутные разрядные лампы. Источники освещения с высокой цветопередачей требуют разработки фотолюминофоров белого цвета свечения. Люминесцентные гибридные органо-неорганические материалы (ГМ) способны в будущем составить конкуренцию неорганическим смешанным люминофорам белого цвета свечения [1] благодаря высокой своей эффективности и достаточной устойчивости [2-3]. Внедрение органических молекул в защитную среду кристалла или стекла позволяет не только предотвратить разрушение комплекса, но и сохранить и улучшить люминесцентные свойства соответственно [4-8]. Входящие в их состав органические компоненты надежно защищены от воздействия среды неорганической стеклянной матрицей.

К стеклянной матрице для синтеза ГМ по расплавной технологии [2-3, 9] можно предъявлять ряд требований по температурным, механическим и оптическим свойствам. Целью данной работы был поиск и подбор таких матриц, которые имели бы минимальные температуры расплавления (чтобы производить синтез ГМ при как можно более низких температурах и не разрушать органический компонент), низкую вязкость (для лучшего перемешивания расплава при синтезе ГМ), не очень агрессивный расплав, позволяли ли бы эффективно возбуждать люминофор и при этом имели хорошие механические свойства. Большинству требований отвечают свинцовые боратные и боросиликатные

системы, которые изучались ранее как низкоплавкие растворители для роста кристаллов из раствора в расплаве [10] и стекла для герметизации [11]. Замена в этих составах оксида свинца на фторид должна приводить [12] к снижению температуры плавления и вязкости.

Составы исследованных стекол приведены в таблице 1. Синтез стекол проводили в корундовых тиглях при температурах 900-950°C, в течении 15 мин, масса навески составляла 10 г. Затем расплав отливали в стальную форму, полученные пластинки шлифовали и полировали до толщины 3 мм. Температуры стеклования и плавления определяли дифференциально-термическим методом (ДТА) на дериватографе MOM Q-1500 D с использованием платиновых тиглей, со скоростью нагрева 10 К/мин, температуру размягчения и КТР - дилатометрическим методом на кварцевом дилатометре. Показатель преломления измеряли методом Лодочникова, микротвердость – методом Виккерса на микротвердометре ПМТ-3. Спектры пропускания снимали на спектрофотометре UNICO 2800.

В результате проведенных измерений показано, что замена оксида свинца на фторид приводит к уменьшению всех характеристических температур стекла, увеличению ширины оптической энергетической щели, росту КТР, уменьшению показателя преломления и твердости (таблица 1). Твердость оксофторидных стекол соответствует 3-4 по шкале Мооса, что является достаточным для люминесцентного материала.

Таблица 1. Свойства стеклянных матриц

Состав, мол. %	Характеристические температуры, °C, ±5			Край пропускания, нм, ±1	Энергетическая щель, E_g , эВ, ±0,05		Микротвердость, кг/мм ² , ±8	Показатель преломления, n_D , ±0.01	КТР, 10 ⁵ , К ⁻¹ , ±0,1
	Стекло-вания, T_g	Размяг-чения, T_f	Плавле-ния, T_m		оценка	метод Тауца			
80 PbF ₂ - 20 B ₂ O ₃	243	292	510	366	3,39	3,40	223	2,04	1,75
62 PbO - 26 B ₂ O ₃ - 12 SiO ₂	238	285	484	431	2,88	2,89	120	1,93	1,34
62 PbF ₂ - 26 B ₂ O ₃ - 12 SiO ₂	205	249	448	337	3,67	3,63	94	1,74	2,28
55 PbO-30 B ₂ O ₃ -5 ZnO -10 SiO ₂	247	310	480	450	2,76	2,73	145	2,38	1,67
55 PbF ₂ -30 B ₂ O ₃ -5 ZnO -10 SiO ₂	264	294	468	391	3,17	3,14	132	2,16	1,89

Анализ спектров пропускания (рис. 1) показал, что край фундаментального поглощения стекол на основе оксида свинца лежит в области более 400 нм, что приводит к желтой окраске стекол. Передача возбуждения люминесценции с диода с длиной волны 377 нм на органический компонент ГМ в таких стеклах практически невозможен из-за поглощения энергии матрицей.

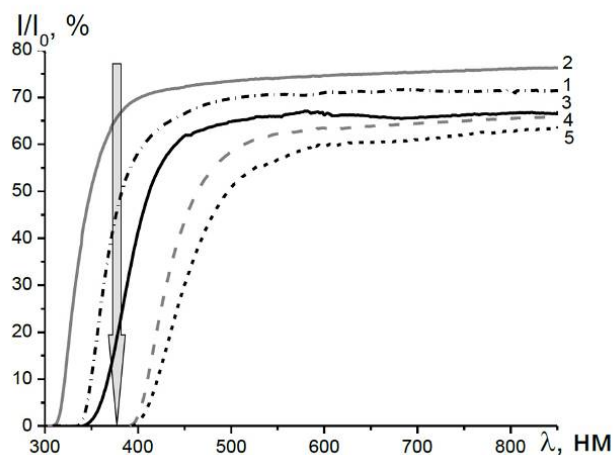


Рис. 1. Спектры пропускания стеклянных матриц: 1 – 80 PbF₂ – 20 B₂O₃; 2 – 62 PbF₂ – 26 B₂O₃ – 12 SiO₂; 3 – 62 PbO – 26 B₂O₃ – 12 SiO₂; 4 – 55 PbF₂-30 B₂O₃-5 ZnO - 10 SiO₂; 5 – 55 PbO-30 B₂O₃-5 ZnO -10 SiO₂. Толщина образцов 3 мм. Стрелка показывает длину волны возбуждения ФЛ (377 нм).

Для определения ширины оптической энергетической щели (запрещенной зоны) использовали оценочный метод [13]:

$$E_g = \frac{1241}{\lambda_{кр}}, \quad (1)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны, эВ;
 $\lambda_{кр}$ – коротковолновый край поглощения, нм,

и более точный закон Тауца для прямых разрешенных переходов [14-15]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \cdot \sqrt{h\nu - E_g}, \quad (2)$$

где α — коэффициент поглощения материала, см⁻¹;

$h\nu$ – энергия кванта света, эВ;

α_0 — коэффициент, который можно считать независимым от $h\nu$.

Этот закон хорошо выполняется, если распределения плотности состояний в делокализованных состояниях описываются простым параболическим законом. Для определения E_g в этом случае спектр пропускания перестраивают в координатах Тауца (рис. 2) и проводят касательные к графикам.

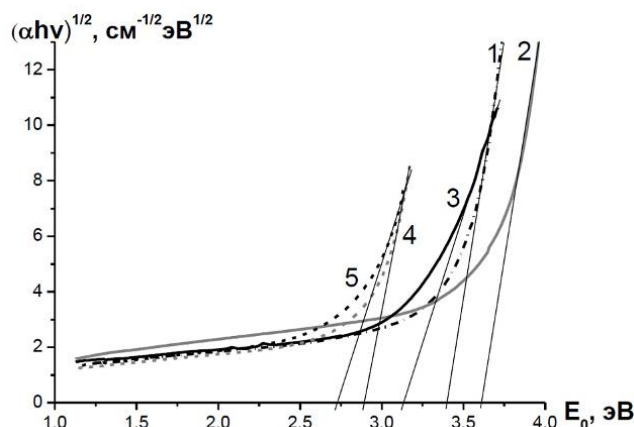


Рис. 2. Построение в координатах Тауца для определения оптической запрещенной зоны стеклянных матриц:

1 – 80 PbF₂ – 20 B₂O₃; 2 – 62 PbF₂ – 26 B₂O₃ – 12 SiO₂; 3 – 62 PbO – 26 B₂O₃ – 12 SiO₂; 4 – 55 PbF₂-30 B₂O₃-5 ZnO -10 SiO₂; 5 – 55 PbO-30 B₂O₃-5 ZnO -10 SiO₂.

Полученные разными методами значения E_g хорошо согласуются (отклонения составляет не более 0,04 эВ или 10 отн.%).

Таким образом, установлено, что по совокупности оптических, механических и термодинамических свойств, для синтеза ГМ подходят оксофторидные стекломатрицы составов: 80 PbF₂ – 20 B₂O₃; 62 PbF₂ – 26 B₂O₃ – 12 SiO₂ и 55 PbF₂–30 B₂O₃–5 ZnO –10 SiO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 14-13-01074.

Список литературы

1. Nikonorov N. V., Kolobkova E. V., Aseev V. A., Bibik A. Yu, Nekrasova Ya. A., Tuzova Yu. V., Novogran A. I. // Optics and Spectroscopy. — 2016. Vol. 121. №. 3 — P. 379-383.
2. Petrova O. B., Anurova M. O., Akkuzina A. A., Saifutiyarov R. R., Ermolaeva E. V., Avetisov R. I., Khomyakov A. V., Taydakov I. V., Avetisov I. Ch. // Optical Materials — 2017. Vol. 69 — P. 141-147
3. Анурова М. О., Тайдаков И. В., Петрова О. Б. Устойчивость гибридных материалов на основе металлоорганических комплексов Eu и боратных стеклянных матриц. // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». — 2015. Т. XXIX. № 3(162). — С. 61-63.
4. Binnemans K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials // Chem. Rev. — 2009. №. 109 — P. 4283-4374
5. Tang C. W., Van Slyke S. A. Organic electroluminescent diodes // Appl. Phys. — 1987. Lett. Iss. 51 — P. 913.
6. Yan B., Zhang H. J., Wang S. B. Luminescence properties of the ternary rare earth complexes with β -diketones and 1,10-phenanthroline incorporated in silica matrix by a sol-gel method // Mater. Chem. Phys. — 1997. №51 — P. 92.
7. Matthews L. R., Knobbe E. T. Luminescence behavior of europium complexes in sol-gel derived host materials // Chem. Mater — 1993 — V.5. — P.1697-1700.
8. Serra O. A., Nasser E. J., Calefi P. S. Luminescence of a New Tm³⁺ β -diketonate Compound. // J. Alloys Compds — 1998 Vol. 838 — P. 275-277
9. Petrova O., Taydakov I., Anurova M., Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Avetisov I. // Periodica Polytech. Chem. Eng. — 2016 Vol. 60 (3) — P. 152 - 156
10. Coe I. M., Elwell D. The viscosity of PbO/PbF₂/B₂O₃ fluxes and of Y₃Al₅O₁₂ solutions. // Journal of Crystal Growth — 1974. Vol.23. — P. 345—347
11. Голеус В., Димитров Ц., Носенко А. Легкоплавкие стеклокомпозиционные материалы для спаивания с различными металлами и сплавами. // Научни Трудове На Русенския Университет — 2015, Т. 54, серия 10.1 — С. 93 -95.
12. Корякова З., Битт В. Легкоплавкие стекла сопределенным комплексом физико-химических свойств.// Компоненты и технологии — 2004, №5 — С. 126-128
13. Методы исследования материалов электронной техники и наноматериалов. Лабораторный практикум: учеб. пособие / Н. Г. Горашенко, О. Б. Петрова, И. В. Степанова. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. — 94 с.
14. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. // Phys. St. Sol. — 1966 — V. 15 — P. 627
15. Косяченко Л.А., Склярчук В.М., Масляничук О.Л. Ширина запрещенной зоны кристаллов CdTe и Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te // Физика и техника полупроводников — 2011. Т. 45, Вып. 10, — С. 1323-1330.

УДК 547.1'13: 535.372: 666.11.002.34

Анурова М.О., Ермолаева Е.В., Тайдаков И.В., Хомяков А.В., Петрова О.Б.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛОМАТРИЦЫ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Анурова Мария Олеговна, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов, e-mail: maria_anurova93@mail.ru;
Ермолаева Екатерина Владимировна, студент магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов;
Тайдаков Илья Викторович, д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов;
Хомяков Андрей Владимирович, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов;
Петрова Ольга Борисовна, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии кристаллов.
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

Исследовано влияние частичной кристаллизации стеклянной свинцово-боратной матрицы двух составов на спектрально-люминесцентные свойства органо-неорганических гибридных материалов на основе 8-оксихинолиновых комплексов и отдельных органических лигандов. Показано, что частичная кристаллизация приводит к возрастанию интенсивности фотolumинесценции и, в некоторых случаях, изменению контура полосы люминесценции.

Ключевые слова: гибридные материалы, люминесценция, кристаллизация, свинцово-боратные стекла.

INFLUENCE OF CRYSTALLIZATION OF THE GLASS-MATRIX ON THE SPECTRAL-LUMINESCENT CHARACTERISTICS OF ORGANO-INORGANIC HYBRID MATERIALS

Anurova M.O., Ermolaeva E.V., Taydakov I.V., Khomyakov A.V., Petrova O.B.
 D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The effect of partial crystallization of lead-borate glass matrix of two compositions on the spectral-luminescent properties of organic-inorganic hybrid materials based on 8-hydroxyquinoline complexes, and individual ligands. It is shown that partial crystallization leads to an increase in the photoluminescence intensity and, in some cases, to a change in the contour of the luminescence band.

Keywords: hybrid materials, luminescence, crystallization, lead-borate glasses.

Гибридные материалы (ГМ) находят широкое применение в фотонике как активные и пассивные элементы и компоненты интегральной оптики [1]. Одной из задач, которую может решить создание ГМ является защита органических люминесцентных компонентов от условий среды (кислород, водяной пар, УФ-излучение и других), которые приводят к разрушению металлокомплексов и потери люминесцентных свойств [2]. Продemonстрирована возможность синтеза фотolumинесцентных ГМ на основе 8-оксихинолиновых [3-6] и фенантролиновых [7-8] органических металлокомплексов и неорганических низкоплавких стекол с использованием безводной технологии. Для приготовления объемных ГМ стеклянная матрица должна обладать низкой температурой плавления и низкой вязкостью расплава.

В настоящем исследовании мы синтезировали ГМ на основе фтороборатного и боросиликатного стекла. Мы проанализировали две различные низкоплавкие стеклянные матрицы для ГМ в отношении влияния на их спектрально-люминесцентные свойства нагрева и кристаллизации стекла. В стеклянной матрице с состава 80(мол.%)PbF₂ - 20(мол.%)B₂O₃ наблюдаются самые низкие характеристические температуры в системе PbF₂-B₂O₃. Эти стекла

устойчивы и широко применяются в фотонике [9-10]. Вторая матрица, имеющая состав 62(моль.%)PbO-26(моль.%)B₂O₃-12(мол.%)SiO₂ представляет собой эвтектическую композицию в квази-тройной системе PbO-B₂O₃-SiO₂ с самой низкой температурой плавления 484 °C [11].

В качестве органического компонента ГМ использовали люминофоры 8-оксихиноляты лития (Liq), рубидия (Rbq) и отдельный органический лиганд фенантролин (Phen). Стекла для матриц были синтезированы с использованием препаратов PbF₂, PbO, SiO₂ и B₂O₃ квалификацией не хуже ос.ч. Температура синтеза составляла 850-900 °C в течение 0,25-0,5 ч в закрытых корундовых тиглях. Масса исходной шихты составляла 50 г. Расплав отливали в стальную форму, нагретую до 200 °C. Синтез ГМ также проводился в корундовых тиглях. Предварительно синтезированное стекло (5 г) плавилось при 800 °C, затем охлаждалось до 600 °C и порошкообразные металлоорганические люминофоры (0,10-0,15 мас.%) всыпали в расплав. Затем смесь перемешивается в течение 10-20 секунд. Образцы ГМ были получены путем быстрого литья в стальную форму.

Контролируемую кристаллизацию ГМ проводили нагреванием до температуры, превышающей температуру стеклования (T_g)

соответствующих стеклянных матриц и выдерживали в течение 2 часов (350 °С для фтороборатного и 270 °С для боросиликатного).

Измерения спектрально-люминесцентных характеристик проводились при комнатной температуре. Для люминесцентных измерений в диапазоне длин волн 390-700 нм с шагом 0,1 нм был использован спектрофлуориметр Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon). Возбуждение производили импульсным диодным лазером ($\lambda = 377$ нм, $\Delta\tau = 1,5$ нс). Основные характеристики ФЛ приведены в таблице 1.

Цвет свечения ГМ варьируется от голубого до желто-зеленого. Во всех случаях для ГМ характерна широкая полоса, а координаты цветности смещаются к белому цвету. Нужно заметить, что абсолютные значения интенсивности люминесценции ГМ с Liq в фтороборатной матрице выше, чем в боросиликатной, при одинаковом люминофоре и навеске порошкового люминофора, что связано с большей прозрачностью фтороборатной матрицы в области возбуждения люминесценции, и соответственно, лучшей передачей энергии на органические компоненты. При воздействии температуры в ГМ на основе обеих матриц контур спектра сохраняется. По сравнению с ГМ на основе фтороборатного стекла интенсивность люминесценции при кристаллизации в боросиликатной возрастает более значительно (рис.1. а, б).

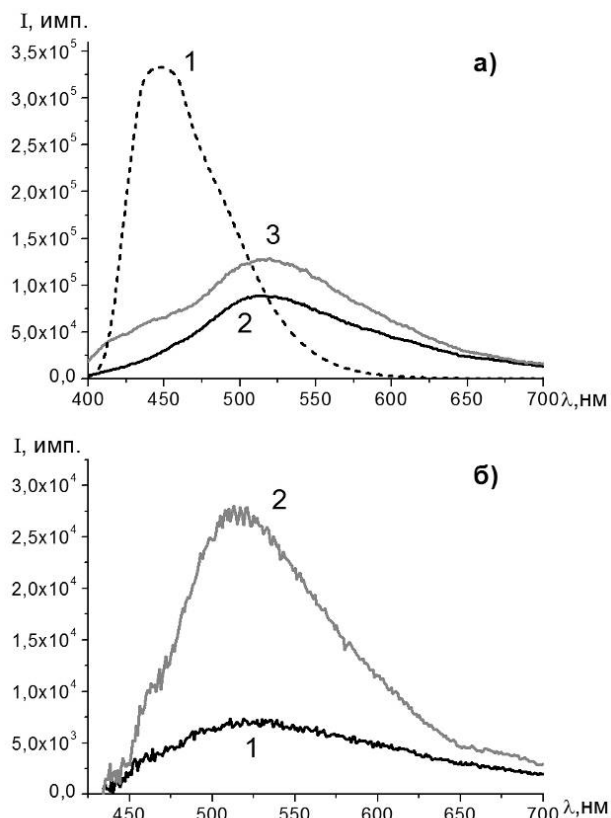


Рис. 1. Спектры ФЛ: а) 1 – порошкового препарата люминофора Liq; 2 – ГМ Liq: (80 PbF₂ – 20 B₂O₃) после синтеза; 3 – ГМ Liq: (80 PbF₂ – 20 B₂O₃) после кристаллизации при 350°С, в течении 2 часов. б) 1 – ГМ Liq: (62 PbO – 26 B₂O₃ – 12 SiO₂) после синтеза; 3 – ГМ Liq: (62 PbO – 26 B₂O₃ – 12 SiO₂) после кристаллизации при 270°С, в течении 2 часов.

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные характеристики люминофоров и ГМ

Материал	$\lambda^{\max}$, нм	Максимальная интенсивность, имп.	Полная ширина на полувысоте пика (FWHM), нм	Координаты цветности, CIE 1939, X – Y
Liq порошковый препарат	446	332721	73	0,1484 – 0,0569
ГМ Liq:(80 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃) после синтеза	514	89104	142	0,3102 – 0,4478
ГМ Liq:(80 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃) после кристаллизации	515	127759	130	0,3091 – 0,4271
ГМ Liq:(62 PbO – 26 B ₂ O ₃ – 12 SiO ₂) после синтеза	518	7370	159	0,3098 – 0,4905
ГМ Liq:(62 PbO – 26 B ₂ O ₃ – 12 SiO ₂) после кристаллизации	513	27850	103	0,3715 – 0,4876
Rbq порошковый препарат	469	153493	83	0,1767 – 0,2538
ГМ Rbq:(80 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃) после синтеза	523	97039	161	0,3272 – 0,4395
ГМ Rbq:(80 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃) после кристаллизации	512	26400	143	0,2918 – 0,3968
ГМ Phen:(80 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃) после синтеза	501	14218	132	0,2598 – 0,3708
ГМ Phen:(80 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃) после кристаллизации	444	141750	158	0,2335 – 0,2969

В ГМ на основе состава $62\text{PbO}-26\text{B}_2\text{O}_3-12\text{SiO}_2$ абсолютная интенсивность заметно растет с нагреванием. Вероятно, что в более реакционноспособной матрице $80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$, где Pb^{2+} окружен подвижными ионами F^- , при синтезе ГМ сразу образуются устойчивые свинцовые металлокомплексы. В более инертной матрице $62\text{PbO}-26\text{B}_2\text{O}_3-12\text{SiO}_2$ ион Pb^{2+} окружен ионами O^{2-} и находится в устойчивой структуре пирамиды PbO_4 , характерной для стекол с содержанием оксида свинца более 50 мол% [12]. Органические лиганды не полностью взаимодействуют с ионами Pb^{2+} и остаются в матрице в виде нелюминесцирующих фрагментов. При длительной экспозиции или нагревании ГМ на основе $80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$ матрицы реакция образования свинцового металлокомплекса с максимумом люминесценции в районе 530 нм начинает протекать с заметной скоростью, что приводит к увеличению интенсивности свечения. Увеличение интенсивности ФЛ при кристаллизации наблюдается как в ГМ на основе 8-оксихинолиновых комплексов, так и для ГМ на основе отдельных лигандов (рис. 2).

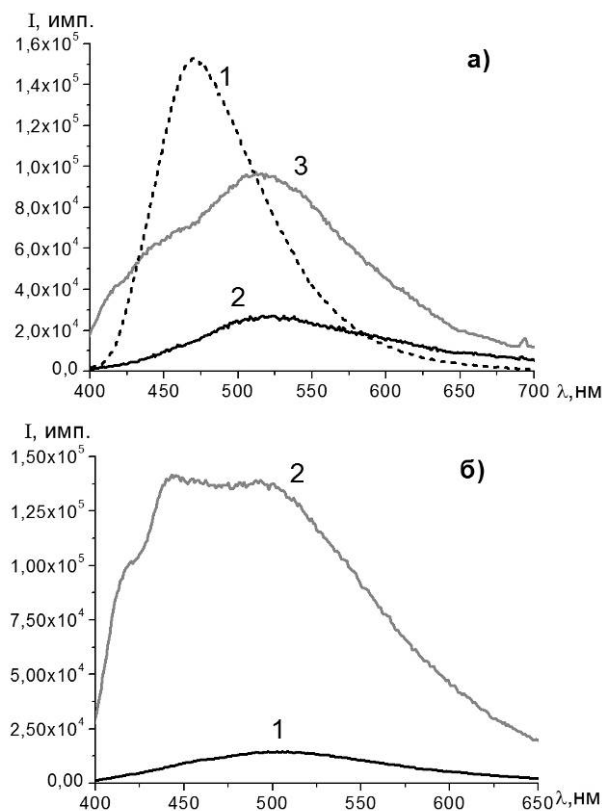


Рис. 2. Спектры ФЛ: а) 1 – порошкового препарата люминофора Rbq ; 2 – ГМ Rbq : ($80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$) после синтеза; 3 – ГМ Rbq : ($80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$) после кристаллизации при 350°C , в течении 2 часов. б) 1 – ГМ Phen : ($80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$) после синтеза; 3 – ГМ Phen : ($80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$) после кристаллизации при 350°C , в течении 2 часов.

В работе синтезированы новые люминесцентные ГМ на основе металл-органических комплексов 8-оксихинолина и органического лиганда фенантролина с неорганическими низкоплавкими

свинцово-боратными стеклами. Показано, что ГМ на основе матрицы $\text{PbF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ демонстрирует высокую стабильность люминесцентных свойств при нагревании вплоть до частичной кристаллизации стекломатрицы, что объясняется образованием устойчивых свинцовых металлокомплексов. ГМ на основе матрицы $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ демонстрирует меньшую стабильность свойств, поскольку при синтезе ГМ свинцовый комплекс образуется не сразу, а при выдержке или нагревании.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 14-13-01074.

Список литературы

1. Lebeau B., Innocenzi P. Hybrid materials for optics and photonics // Chem. Soc. Rev. – 2011. Vol. 40. – P. 886-906.
2. Papadimitrakopoulos F., Zhang X.-M. Environmental stability of aluminum tris(8-Hydroxyquinoline) (Alq_3) and its implications in light emitting devices // Synthetic Metals. – 1997. Vol. 85 – P. 1221-1224.
3. Petrova O.B., Avetisov R.I., Avetisov I.Kh., Mushkalo O.A., Khomyakov A.V., Cherednichenko A.G. // Opt. and Spectr. – 2013. Vol. 114, № 6 – P. 886-889.
4. Avetisov R.I., Petrova O.B., Khomyakov A.V., Mushkalo O.A., Akkuzina A.A., Cherednichenko A.G., Avetisov I.Kh. // J. Cryst. Grow. – 2014. Vol. 401 – P. 449-452.
5. Petrova O.B., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Saifutiyarov R.R., Akkuzina A.A., Mozhevitina E.N., Zhukov A.V., Avetisov I.Ch. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2015. Vol. 2015. № 7 – P. 1269-1274.
6. Anurova M.O., Ermolaeva C.V., Petrova O.B., Khomyakov A.V., Akkuzina A.A., Avetisov R.I., Avetisov I.Ch. // IEEE Xplore Proceedings 2016 International Conference Laser Optics. — St. Petersburg, 2016. – P. R9-8.
7. Petrova O.B., Taydakov I.V., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Mozhevitina E.N., Avetisov I.Kh. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2015. Vol. 429. – P. 213-218.
8. Petrova O.B., Taydakov I.V., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Avetisov I.Kh. // Period. Polytech. Chem. Eng. – 2016. Vol. 60. № 3 – P. 152-156.
9. Petrova O.B., Sevostjanova T.S., Anurova M.O. Lead-barium fluoroborate glass ceramics doped with Nd^{3+} or Er^{3+} // Opt. and Spectr. – 2016. Vol. 120. № 2. – P. 260-267.
10. Rao A.V., Reddy M.S., Kumar V.R., Veeraiiah N. // Indian J. Pure & appl. Physics. – 2007. Vol. 45. № 11. – P. 926-933.
11. Geller R.F., Bunting E.N. The system $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. // J. Res. Natl. Bur. Stand. – 1939. Vol. 23. – P. 275-283.
12. Rabinovich E.M. Review. Lead in glasses. // Journal of Materials Science – 1976. Vol. 11, № 5 – P. 925-948.

УДК 666.266.6.016.2: 535.372

Севостьянова Т.С., Жукова Е.В., Сайфутяров Р.Р., Хомяков А.В., Петрова О.Б.

**О ПРЕДЕЛЬНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В СТЕКЛОФАЗЕ
80 PbF₂ - 20 B₂O₃****Севостьянова Татьяна Сергеевна**, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов, e-mail: t.sevostjanova@mail.ru;**Жукова Елена Владиславовна**, студент магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов;**Сайфутяров Расим Рамильевич**, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;**Хомяков Андрей Владимирович**, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов;**Петрова Ольга Борисовна**, к.х.н, доцент кафедры химии и технологии кристаллов.Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9*Исследовано влияние оксида алюминия на стеклование, кристаллизацию, улетучивание компонентов шихты в свинцовых фтороборатных стеклах в условиях синтеза в платиновых и корундовых тиглях при добавлении в шихту до 30 мол.% Al₂O₃. Определено, что наиболее оптически качественные стекла получают при содержании алюминия 10 ат.%.
Ключевые слова: оксофторидные стекла, алюмооборатные стекла, стеклование, кристаллизация, растворимость.***THE LIMIT SOLUBILITY OF ALUMINUM OXIDE IN THE GLASS 80 PbF₂ - 20 B₂O₃**

Sevostjanova T. S., Zhukova E. V., Saifutyarov R.R., Khomyakov A. V., Petrova O. B.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The influence of alumina on the glass transition, crystallization, volatilization of the charge components in lead fluoroborate glasses under the conditions of synthesis in platinum and corundum crucibles with the addition of up to 30 mol.% Al₂O₃ in the charge is studied. It is determined that, when it is established that the most optically high-quality glasses are obtained with an aluminum content of 10 at.%.
Keywords: oxofluoride glass, aluminoborate glass, glass transition, crystallization, solubility.*

Оксид алюминия входит в составы многих лазерных стекол [1] и СКМ, в том числе и в оксофторидных системах [2]. Вхождение Al₂O₃ в стекло может происходить как путем внесения соответствующих компонентов в шихту, так и частичным растворением алундовых или корундовых тиглей в расплаве при варке. Добавление Al₂O₃ улучшает химическую устойчивость боратных стекол, но может приводить к аморфно-кристаллическому и аморфно-аморфному разделению фаз в стеклах. Катионы алюминия могут встраиваться как в каркас стекла, так и выступать в роли модификатора. Введение небольших добавок оксида алюминия может способствовать лучшему удержанию фтора в расплаве [3], улучшению механических свойств стекла [1, 4], а также способствовать более равномерному распределению активаторов в стекле [5]. Для некоторых лазерных стекол отрицательного влияния оксида алюминия в концентрациях до 10 мол.% на спектрально-люминесцентные свойства не выявлено [6-7], однако при больших концентрациях (25 мол.%) отмечено небольшое изменение спектров люминесценции стекол, активированных Er³⁺ и Eu³⁺, и параметров Джадда-Офелта [8]. Так же отмечено влияние больших концентраций оксида алюминия на кристаллизацию [8], в связи с изменением структурных единиц стекла. Таким образом, влияние иона Al³⁺ на механические, оптические и тепловые

свойства стекол в каждой в каждой конкретной системе требует своего исследования.

Целью данной работы было исследование влияния оксида алюминия на стекла системы 80 PbF₂- 20 B₂O₃ [6, 9-10]. Al₂O₃ добавляли к шихте (80 PbF₂- 20 B₂O₃) «сверх 100», т.е. получали стекла в системах (80 PbF₂- 20 B₂O₃)_{100-x}·(Al₂O₃)_x, где x от 0 до 30. Были синтезированы как неактивированные стекла, так и стекла активированные 1 мол.% наиболее распространенных редкоземельных (РЗ) активаторов – Nd³⁺, Eu³⁺ или Er³⁺.

Все стекла изготавливали в закрытых корундовых или платиновых тиглях одинакового объема (10 мл) в одинаковых условиях: навеска шихты 10 г, температура варки 950°C, время варки 15 минут, атмосфера неконтролируемая фторирующая (пластина фторопласта под крышкой тигля). Расплав отливали в охлажденную (для плохо стеклующихся составов) или нагретую до 100°C (для составов склонных к растрескиванию) латунную форму. Полученные стеклянные или стеклокристаллические отливки исследовали рентгенофазовым методом (РФА, на дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS Ltd.) с излучением CuK_α (λ = 1.54060 Å) в диапазоне углов 2θ 10-70°, при шаге сканирования 0.01° и экспозиции 2 с/шаг, обработку данных проводили с помощью программного пакета EVA и TOPAS v.4.2). Стеклянные отливки шлифовали, полировали и исследовали рентгеноспектральным

микроанализом (РСМА, на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3-LMU с рентгеноспектральным энергодисперсионным микроанализатором EDS Oxford Instruments X-MAX-50, программное обеспечение AZTec) с целью выяснения реального состава стекол. Показатель преломления стекол измеряли методом Лодочникова со светофильтрами, микротвердость – методом Виккерса на микротвердомере ПМТ-3.

Результаты синтеза приведены в таблице 1. При синтезе в платиновом тигле не удалось получить образцов стекла без алюминия или с содержанием оксида менее 10 мол.% достаточного размера: при отливке в нагретую форму расплав кристаллизовался, а при отливке в охлажденную форму получен рентгеноаморфный порошок в результате сильного растрескивания стеклофазы.

Таблица 1. Результаты синтеза стекол состава $(80 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3)_{100-x} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_x$

Состав шихты	Тигель	Результат синтеза	Состав кристаллических фаз
$80 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3$	Pt	Кристаллизация, стеклофазы ~ 20-50 об.%	$\beta\text{-PbF}_2$, следы $\alpha\text{-PbF}_2$
$(80 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3)_{0,95}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,05}$	Pt	Кристаллизация, стеклофазы ~ 50-70 об.%	$\beta\text{-PbF}_2$, $\alpha\text{-PbF}_2$
$(80 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3)_{0,9}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,1}$	Pt	Кристаллизация, стеклофазы ~ 90 об.%, сильное растрескивание стеклофазы	в основном $\alpha\text{-PbF}_2$, $\beta\text{-PbF}_2$
$(80 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,2}$	Pt	Стекло чистое бесцветное	—
$(80 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3)_{0,7}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,3}$	Pt	Стекло мутное	—
$(80 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3)_{0,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,4}$	Pt	Не проплавилось при данных условиях	—
$80 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3$	Al_2O_3	Стекло бесцветное, сильно растрескивается	—
$(80 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3)_{0,95}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,05}$	Al_2O_3	Стекло бесцветное	—
$(80 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3)_{0,9}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,1}$	Al_2O_3	Стекло бесцветное	—
$(80 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,2}$	Al_2O_3	Стекло бесцветное	—
$(80 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3)_{0,7}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,3}$	Al_2O_3	Стекло мутное	—

Во всех случаях выпадают кристаллические фазы фторидов свинца, причем с ростом концентрации Al_2O_3 увеличивается доля низкотемпературной фазы $\alpha\text{-PbF}_2$, что может быть связано с тем, что более устойчивые к кристаллизации расплавы начинают кристаллизоваться при более низких температурах. Легирование РЗЭ в концентрациях 1 мол.% не повлияло на стеклование и состав кристаллических фаз.

Анализ содержания Al в полученных стеклах (рис.1) показал, что при синтезе в корундовых тиглях независимо от введения оксида алюминия в шихту, стекло «стремится» к составу с 10-11 ат.% Al, при этой концентрации получены наиболее оптически качественные стекла.

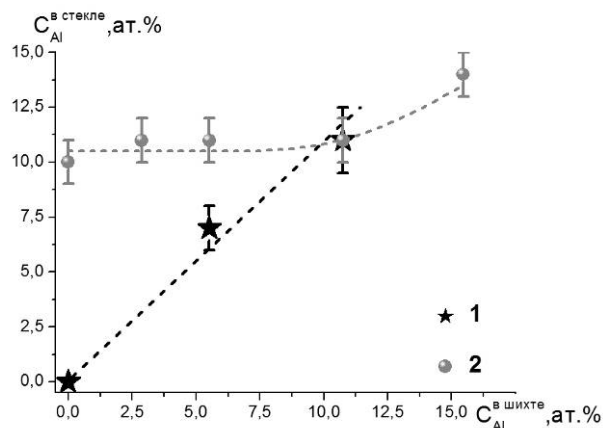
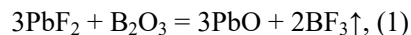


Рис. 1. Содержание Al в стекле от содержания Al в исходной шихте: 1 – синтез в Pt-тигле; 2 – синтез в Al_2O_3 -тигле.

При синтезе улетучивается от 17 до 2 % фтора (от введенного в шихту). При этом содержание свинца практически не меняется, что подтверждает, что основным механизмом улетучивания в подобных оксофторидных системах является реакция:



как показано в [11]. Введение в состав оксида алюминия, действительно, способствует удержанию фтора в расплаве. Причем результаты для введения алюминия «из шихты» и «из тигля» оказались различными при одинаковом конечном содержании алюминия в стекле: введенный в шихту алюминий удерживает фтор более эффективно (рис.2). Это может быть связано с тем, что оксид алюминия в шихте растворяется в расплаве сразу и оказывает удерживающее действие, а процесс растворения тигля занимает определенное время, в течение которого алюминия в расплаве значительно меньше.

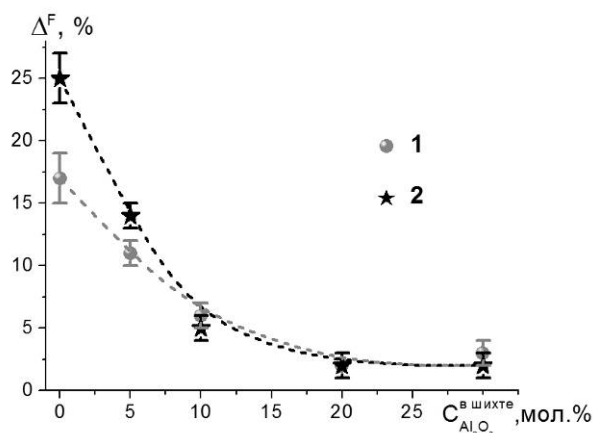


Рис. 2. Улетучивание F (в % от введенного в шихту) от содержания оксида алюминия в исходной шихте: 1 – синтез в Pt-тигле; 2 – синтез в Al_2O_3 -тигле.

Измерение микротвердости стекол показало, что микротвердость зависит от содержания алюминия в стеклах и поэтому для стекол с 10 ат.% алюминия практически не меняется вне зависимости от способа введения алюминия. Микротвердость составляет 230-260 кг/мм².

Показатель преломления в большей степени зависит от содержания фтора, и поэтому заметно убывает в ряду стекол с разной концентрацией оксида алюминия, введенного в шихту. Так для стекол, сваренных в корундовых тиглях без добавления алюминия n_D 1,89, для стекол с добавкой 5 мол.% Al_2O_3 – 1,76, для стекол с добавкой 10 мол.% Al_2O_3 – 1,67. Дисперсия показателя преломления с увеличением количества введенного в шихту оксида алюминия также уменьшается.

В работе определен предел растворимости оксида алюминия в стеклофазе 80 PbF_2 - 20 B_2O_3 , он составляет около 30 мол.%. Выше этого предела не получается застекловать оптически качественные стекла. Оксид алюминия в концентрациях 5-20 мол.% способствует стеклованию системе 80 PbF_2 - 20 B_2O_3 и получению прочных, однородных стекол. При синтезе в корундовых тиглях добавки оксида алюминия в шихту уменьшают растворение расплавом материала тигля. Оксид алюминия уменьшает улетучивание фтора из расплава,

препятствуя образованию летучего BF_3 , это приводит к снижению показателя преломления в стеклах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 14-13-01074.

Список литературы

1. Галаган Б.И., Глушенко И.Н., Денкер Б.И. Влияние условий синтеза на оптические потери в алюмофторфосфатном лазерном стекле. // Физика и химия стекла – 2011. Т. 37. № 3 – С. 350-356
2. Ehrhart D. Fluoroaluminate glasses for lasers and amplifiers. // Current Opinion in Solid State and Materials Science – 2003. Vol. 7, № 2 – Р. 135-141,
3. Киприанов А.А., Карпухина Н.Г. Оксигалогенидные силикатные стекла // Физика и химия стекла – 2006. Т. 32. № 1 – С. 3-40.
4. Гутников С. И. Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых стекол и волокон на их основе // Автореф. дис. канд. хим. наук. — Москва, 2009. — 18 с.
5. Hatta B., Tomozawa M.. Effect of Al_2O_3 on phase separation of SiO_2 - Nd_2O_3 glasses. // Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, V. 354, p. 3184-3193.
6. Петрова О. Б., Попов А. В., Шукшин В. Е., Воронько Ю. К. // Оптический журнал – 2011. Т. 78, №10 – С. 30-35.
7. Rao D.R., Baskaran G.S., Kumar R.V., Veeraiah N. // J. Non-Cryst. Sol. – 2013. Vol. 378 – Р. 265-272.
8. Shinozaki K., Pisarski W., Affatigato M. Glass structure and NIR emission of Er^{3+} at 1.5 nm in oxyfluoride BaF_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 glasses // Optical Materials – 2015. Vol. 50 – Р. 238-243.
9. Петрова О.Б., Севостьянова Т.С., Жукова Е.В., Хомяков А.В. // Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XXI всероссийской конференции, Краснодар, 13-19 сентября 2015 г., С. 90-95.
10. Севостьянова Т.С., Жукова Е.В., Петрова О.Б., Хомяков А.В. // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии» – 2015. Т. XXIX, № 3(162). – С. 64-67.
11. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. Transparent oxyfluoride glass ceramics // Journal of Fluorine Chemistry – 2015. V. 172 –Р. 22-50.

УДК 628.161.2

Пудова Н.Е., Афонин П.А., Какуркин Н.П.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФИКСИРОВАНИЯ ОСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Пудова Наталья Евгеньевна, аспирантка кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Афонин Петр Александрович, магистрант 1 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Какуркин Николай Потапович, доцент кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, {HYPERLINK“mailto:npk@muktr.ru”};
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Представлены результаты исследований по изучению осаждения кремниевой кислоты из пересыщенного раствора. Показано, что с помощью катионного индикатора метиленового голубого удается зафиксировать осадок с помощью электронного микроскопа. Дополнительно изучено влияние антискалантов по предотвращению осаждения выбранного соединения.

Ключевые слова: водоподготовка; кремниевая кислота, катионный краситель, метиленовый голубой, антискаланты.

STUDY OF THE POSSIBILITY OF FIXING THE DEPOSITION OF SILICIC ACID.

Pudova N.E., Aphonin P.A., Kakurkin N.P.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The results of studies on the deposition of silicic acid from a supersaturated solution are presented. It was shown that a cation indicator of the methylene blue effect fixed the precipitate with an electron microscope. In addition, the influence of antiscalants on the prevention of the deposition of damage to compounds has been studied.

Keywords: water treatment, silicic acid, cationic dye, methylene blue, antiscalants.

Осаждение кремния и кремниевых соединений в системах обратного осмоса является весьма существенной проблемой в промышленных системах водоподготовки и водоснабжения. Сложность в управлении процесса осадкообразования соединений кремния связана с тем, что диоксид кремния весьма слабо растворим как в аморфном состоянии, так и в соединениях с катионами различных металлов, содержащихся в воде [1,2]. Дополнительные трудности при эксплуатации систем возникают при ошибочном проектировании системы водоподготовки ввиду того, что в некоторых случаях в анализе исходной воды не учитывается содержание SiO_2 .

Кремниевая кислота может существовать в растворе в различных формах в зависимости от pH раствора, температуры, присутствия в воде других ионов и т.д. [3].

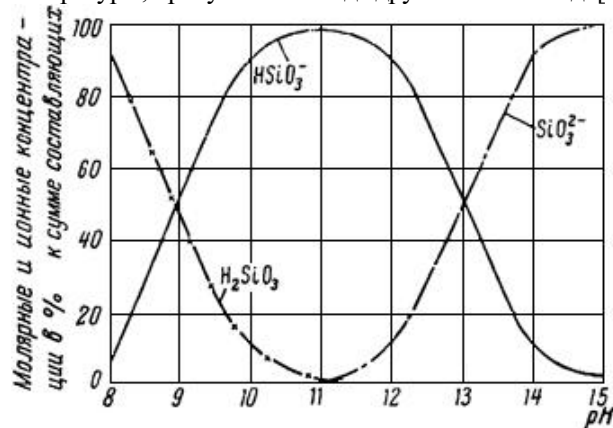


Рис.1. График соотношения форм кремниевой кислоты от pH среды [4]

Как следует из представленной зависимости, при тех значениях pH, которые чаще достигаются на обратноосмотических системах (8 и ниже) SiO_2 находится в виде кремниевой кислоты.

При увеличении концентрации диоксида кремния происходит полимеризация кремниевой кислоты с образованием олигомеров с низкой молекулярной массой, которые могут расти в более крупные полимерные формы с образованием кремниевого геля, удаление которого с поверхности мембраны является весьма трудной задачей [5].

В наших исследованиях изучение кремнекислоты проводилось при pH = 7.

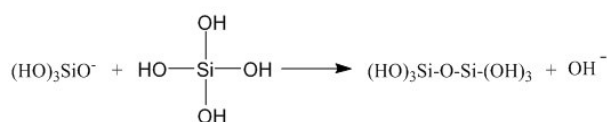


Рис.2. Процесс полимеризации кремниевой кислоты

Для изучения процесса осадкообразования кремнекислоты готовили ее растворы с различными степенями пересыщения путем растворения силиката натрия в воде и понижением pH до 7 с помощью 0,1 М соляной кислоты. Для фиксирования процесса осаждения использовалась ранее разработанная нами методика оценки эффективности антискалантов, используемых для подавления образования осадков карбоната кальция, сульфата бария и силикатов кальция и магния. Контроль процесса осуществлялся с помощью

оптического микроскопа Levenhuk 40L с цифровой камерой C130. Методика позволяет наблюдать за выпадением осадка и его изменением во времени в режиме непрерывной съемки или выполняя отдельные снимки, в т.ч. фиксировать время начала выпадения осадка (время индукционного периода).

Интенсивность осадкообразования определялась переводом фотографий графическим редактором в черно-белую палитру и нахождением программой процента (%) заполнения фотографии цветом (далее - показатель m). Данный параметр может характеризовать количество образовавшегося осадка. [6-7].

Однако зафиксировать образование осадка кремнекислоты этим методом не удалось даже при высоких степенях пересыщения (рис.4а). Причиной этого, по нашему мнению, является близость значений коэффициентов преломления воды и кристаллов данного соединения. При этом косвенные признаки указывают на наличие коллоидной составляющей в системе. В частности, об этом свидетельствует значение электрокинетического потенциала (-20 мВ для pH 7), измерение которого проводилось на приборе Photocor Compact-Z. При этом, измерение ζ -потенциала проводилось при различных значениях pH силиката натрия. Полученные результаты указаны на рисунке 3.

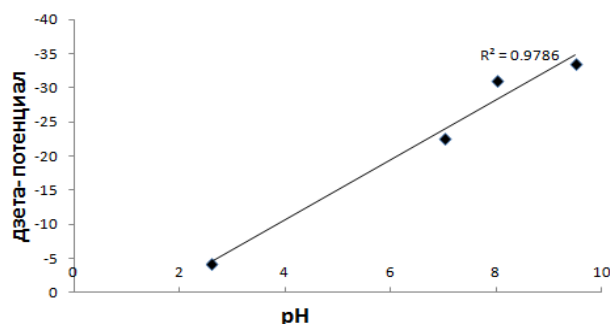


Рис.3. Зависимость дзета-потенциала кремнекислоты в зависимости от pH раствора.

Введение в систему метиленового голубого (C16H18ClN3S) позволило зафиксировать наличие осадка кремнекислоты за счёт адсорбции красителя на поверхности частиц. Адсорбция происходит во многом благодаря разноименным зарядам кислоты и индикатора, при этом изменяется не только величина, но и знака ζ -потенциала (+6 мВ), а также наблюдается во времени образование крупных хлопьев осадка (рис.4б). Обработка этих фотографий позволяет определить степень заполнения поверхности цветом (рис.5).

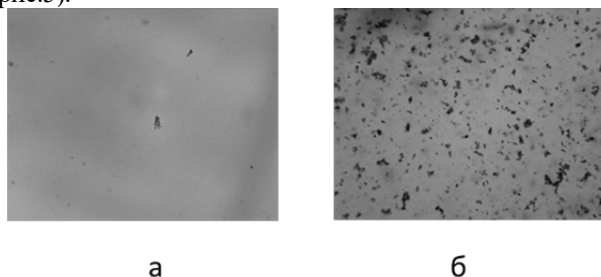


Рис.4. Фотографии осадка кремнекислоты без окрашивания (а) и в присутствии метиленового голубого (б) (концентрация SiO_2 – 0,1%).

Таким образом, для изучения осаждения кремнекислоты рекомендуется окрашивание исследуемой системы с помощью катионного красителя метиленового голубого. Методика может быть использована для подбора антискаланта, подавляющего этот процесс, однако использованием ряда известных антискалантов нам не удалось решить эту задачу. Подавить образование осадка удаётся переводом процесса в щелочную область (pH>9).

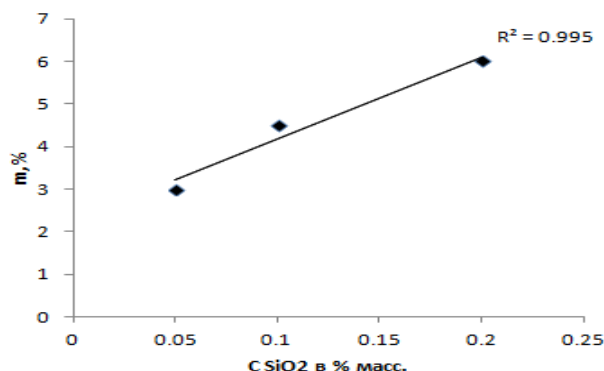


Рис.5. Зависимость показателя m от концентрации кремнекислоты в присутствии метиленового голубого на 5-ой минуте эксперимента.

Литература

- Kempton A., Gaedt T., Boyko V., Nied S., Kley M., Huber K. Controlling silica in water treatment applications. The International Desalination Association. World Congress on Desalination and Water Reuse 2013, P. 1-15.
- E. Temiz, N.Sookhtanloo. Silica Scale Inhibition in Mechanical Pulp. Bachelor of Science Thesis Department of Chemical and Biological Engineering. Gothenburg, Sweden 2014
- Haidari A.H., Heijman S.G.J., Witkamp G.J., van Dijk J.C. High silica concentration in RO concentrate and Magnesiumsilica polymers formation. Delft University of Technology 2011, P. 1-12.
- Руководящие указания по магниезильному обескремниванию воды СО 34.37.513 (РД 34.37.513) / Утв. Союзглавэнерго; Разраб. ВТИ: Квятковский В.М., Живилова Л.М., Баулина А.И. М.: Госэнергоиздат, 1961. 100 с.
- Mohannad Malki, Vana Abbas. Controlling aluminum silicate formation in membrane separation processes. The International Desalination Association. World Congress on Desalination and Water Reuse 2013, P. 1-23.
- Пудова Н.Е., Морозов А.Н., Жора А.В., Какуркин Н.П. Изучение процессов образования осадков соединений кремния в воде. Успехи в химии и химической технологии, сб. науч. тр. Том XXIX, №3 (162) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – С. 95 – 97.
- Какуркин Н.П., Пудова Н.Е., Афонин П.А., Бывальцев Е.А. Оценка эффективности ряда антискалантов по предотвращению осаждения сульфата бария. Вода Magazine 2017, С. 36-40.

УДК 628.161.2

Бывальцев Е.А., Пудова Н.Е., Какуркин Н.П.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФИКСИРОВАНИЯ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Бывальцев Евгений Александрович, магистрант 1 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, e-mail: {HYPERLINK "mailto:ByvaltsevEA@mail.ru"};

Пудова Наталия Евгеньевна, аспирантка кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Какуркин Николай Потапович, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Проведены исследования по подбору условий для фиксирования осаждения алюмосиликата. Показано, что с помощью оптического микроскопа удастся зафиксировать осадок при добавлении смешанного индикатора. Выявлено, что соотношение компонентов Al:Si в осадке составляет 1:1. Показано, что доступные антискаланты не оказывают влияния на осаждение выбранного соединения.

Ключевые слова: обратный осмос, водоподготовка, антискаланты, осадкообразование алюмосиликата.

STUDY OF POSSIBILITY OF FIXING OF SEDIMENTATION OF ALUMOSILICATES

Byvaltsev E.A., Pudova N.E., Kakurkin N.P.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Studies were carried out on the selection of conditions for fixing the deposition of aluminosilicate. It is shown that with the aid of an optical microscope it is possible to fix the precipitate by adding a mixed indicator. It was found that the ratio of Al: Si components in the scale is 1: 1. It is shown that available antiscalants do not influence the precipitation of the selected compound.

Key words: reverse osmosis, water treatment, antiscalants, precipitation of aluminosilicate.

Мембранные методы очистки воды (ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос) все чаще используются в процессах водоподготовки. Однако очистка мембран от загрязнений, образующихся в процессе эксплуатации, является более дорогим процессом, чем традиционные способы предподготовки (седиментация, коагуляция, флокуляция)[1].

Эффективные методы предподготовки (умягчение, обезжелезивания, коррекция значения pH) позволяют успешно справляться с предотвращением осаждения таких примесей как: гидроксид железа III, солей жесткости. Однако при повышенных содержаниях диоксида кремния, который также является распространенным примесным компонентом, возникают трудности ввиду отсутствия достаточно продуктивного и экономически эффективного способа предподготовки.

Сложность в управлении процесса осадкообразования соединений кремния связана с тем, что SiO_2 весьма слабо растворим как в аморфном состоянии, так и в соединениях с катионами различных металлов, содержащихся в воде [2]. Особенно часто кремний вступает во взаимодействие с ионами щелочно-земельных

металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) [3], а также алюминий содержащих ионами, наличие которого в осадке зачастую показывают результаты аутопсии мембраны, работавшей при повышенном содержании SiO_2 [4].

В предыдущих исследованиях на кафедре ТНВ и ЭП РХТУ им Д.И.Менделеева были проведены исследования по изучению и предотвращению осаждения силикатов кальция и магния [5].

Задачей данного исследования явилось изучение осаждения алюмосиликатов, образование которых происходит как при повышенных значениях pH (> 8), при которых SiO_2 и Al находятся в растворенном виде

[1], а также при нейтральных значениях pH, где происходит адсорбция кремниевой кислоты на поверхности аморфного гидроксида алюминия [4].

В наших исследованиях изучение осадкообразования осуществлялось с помощью ранее разработанной нами методики оценки эффективности антискалантов, используемых для подавления образования осадков карбоната кальция, сульфата бария и силикатов кальция и магния. Контроль процесса осуществлялся с помощью оптического микроскопа Levenhuk 40L с цифровой камерой C130. Методика позволяет наблюдать за

выпадением осадка и его изменением во времени в режиме непрерывной съемки или выполняя отдельные снимки, в том числе фиксировать время начала выпадения осадка (время индукционного периода). Интенсивность осадкообразования определялась переводом фотографий графическим редактором в черно-белую палитру и нахождением программой Arfill ink toner coverage meter процента (%) заполнения фотографии цветом (далее - показатель m). Данный параметр может характеризовать количество образовавшегося осадка. [5].

При выборе условий осаждения алюмосиликата готовились его растворы с различными степенями пересыщения путем одновременного сливания растворов силиката натрия и алюмокалиевых

квасцов и перемешиванием раствора в течение 60 секунд с помощью двухлопастной мешалки при 400 об/мин.

Однако даже при концентрациях Al в растворе 10 ppm и SiO₂ 40 ppm зафиксировать осадок нам не удалось (рис. 1а). Измерение электрокинетического потенциала системы показало наличие невысокого положительного заряда 13 мВ, что не позволило нам, как в исследованиях с кремниевой кислотой [6], запечатлеть осадок при добавлении катионного красителя метиленового голубого (рис. 1б).

Добавление смешанного индикатора (метиленовый голубой + алюминон) позволило зафиксировать комплекс при более низких концентрациях (Al 2,5 мг/л, 5 мг/л SiO₂, рис. 1в).

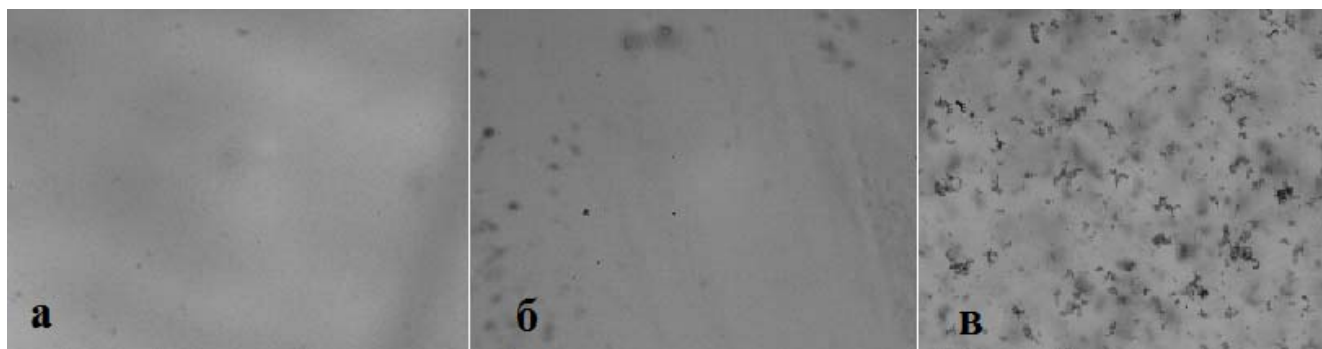


Рис.1. Осадок алюмосиликата на 10 минуте без использования красителей (а), с добавлением красителя метиленового голубого (б), алюминона и метиленового голубого (в).

Полученный таким образом осадок далее высушивался и анализировался на компоненты с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис.2) и рентгенофазового анализа (РФА). Найдено, что соотношение Al:Si в осадке составляло примерно 1:1.

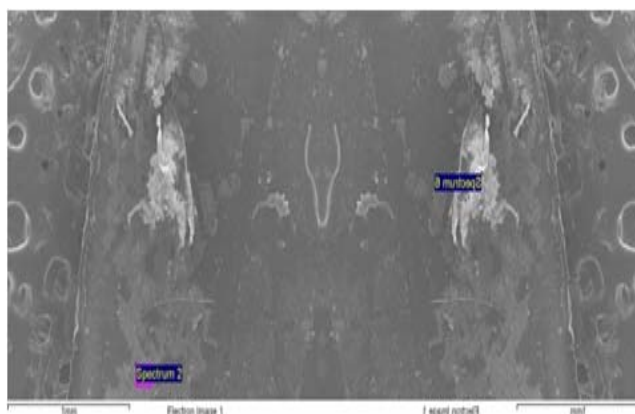


Рис.2. Фотографии осадка алюмосиликата, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

Дополнительно была изучена возможность предотвращения осаждения алюмосиликата при выбранных концентрациях с использованием доступных для нас ингибиторов осадкообразования. Данные исследования проводились при концентрации антискаланта,

наиболее часто используемой во время обратнoосмотической очистки воды - 4 мг/л (рис. 3).

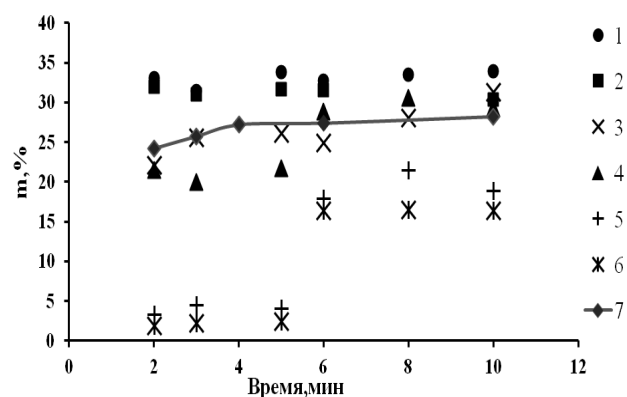


Рис.3. Зависимость количества осадка алюмосиликата от времени при добавлении различных антискалантов

Состав использованных антискалантов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав использованных антискалантов.

№ образца	В состав антискалантов входили:
1	Водный раствор нитрилотриметилфосфоновой кислоты с добавлением сополимеров – поликарбоксилатов в качестве дисперсантов, а также биоцида
2	органические производные фосфоновой кислоты
3	Водный раствор натриевых солей нитрилотриметилфосфоновой (НТФ) кислоты с добавлением синергетической смеси сополимеров поликарбоксилатов
4	Водный раствор нитрилотриметилфосфоновой кислоты с добавлением сополимеров – поликарбоксилатов в качестве дисперсантов, а также биоцида
5	Фосфорорганические в-ва (не менее 57,1%), минеральные в-ва (1,3%), железо (масс. 0,004%), карбоксилсодержащие органические в-ва (2,2%)
6	Водный раствор натриевых солей нитрилотриметилфосфоновой (НТФ) кислоты с добавлением синергетической смеси сополимеров поликарбоксилатов
7	Без использования антискаланта

Отрицательный результат в ингибировании образования осадка с использованием антискалантов связан, по нашему мнению, с высокими концентрациями алюминия, не встречающимися в реальных обратноосмотических процессах.

Измерения на анализаторе размеров частиц Nanotrac выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

Список литературы

1. Christopher J. Gabelich, and others. The role of dissolved aluminum in silica chemistry for membrane processes. Desalination 180 (2005) p. 307-319.
2. Konstantinos D. Demadis, Eleftheria Neofotistou. Inhibition and Growth Control of Colloidal Silica: Designed Chemicals. Department of Chemistry, University of Crete, 2004, p 38-42.
3. Emine Temiz, Nadieh Sookhtanloo. Silica Scale Inhibition in Mechanical Pulping. Department of Chemical and Biological Engineering. Gothenburg, Sweden 201, p. 1-26.
4. Mohannad Malki, Vana Abbas. Controlling aluminum silicate formation in membrane separation processes, The International Desalination Association (IDA), 2013, 1- 23 с.
5. Пудова Н.Е., Морозов А.Н., Жога А.В., Какуркин Н.П. Изучение процессов образования осадков соединений кремния в воде. Успехи в химии и химической технологии, сб. науч. тр. Том XXIX, №3 (162) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – С. 95 – 97.
6. Афонин П.А., Пудова Н.Е., Какуркин Н.П. Особенности фиксирования осаждения кремниевой кислоты. X международный водно-химический форум, сборник тезисов докладов, 10-14 апреля 2017, С. 89-91

УДК 666.11.01.113.2:543.421/.424

Колобкова Е.М., Слышкина Е.Д., Степанова И.В., Петрова О.Б.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ **Колобкова Евгения Михайловна**, студентка 2 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: kolobkovaevg@gmail.com**Слышкина Екатерина Дмитриевна**, студентка 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;**Степанова Ирина Владимировна**, ассистент кафедры химии и технологии кристаллов**Петрова Ольга Борисовна**, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии кристалловРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20*Висмутгерманатные стёкла применяют как исходные матрицы для синтеза стеклокристаллических материалов для нелинейной оптики, сегнето- и пьезоэлектроники. В настоящей работе исследованы плотность, микротвёрдость, показатель преломления висмутгерманатных стёкол, а также проанализировано влияние термической обработки на спектры поглощения.***Ключевые слова:** висмутгерманатное стекло, термическая обработка, оксид висмута, оксид германия**THE HEAT TREATMENT INFLUENCE ON PROPERTIES OF GLASSES IN $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ SYSTEM**

Kolobkova E.M., Slyshkina E.D., Stepanova I.V., Petrova O.B.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The bismuth-germanium oxide glasses are used as initial matrixes for glass-ceramics synthesis for non-linear optics, ferro- and pyroelectric applications. The density, Vickers hardness, refractive index of bismuth-germanium oxide glasses were investigated in this research and the heat treatment influence on absorbance spectra were also analyzed.***Keywords:** bismuth-germanium glasses, heat treatment, bismuth oxide, germanium oxide

Стёкла системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ характеризуются высоким показателем преломления и высокой плотностью, прозрачны в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра, что позволяет использовать их как матрицу для легирования ионами d- и f-элементами [1]. Помимо этого, висмутсодержащие стекла широко изучают из-за их высокой нелинейно-оптической чувствительности [2]. Методом направленной кристаллизации висмутгерманатных стёкол можно получать стеклокристаллические материалы, содержащие сегнетоэлектрическую фазу Bi_2GeO_5 , сцинтилляционную фазу $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ или обе эти фазы одновременно в зависимости от условий термической обработки [3]. Целью данной работы был синтез стёкол с различным соотношением оксидов висмута и германия и исследование влияния термообработки на свойства стёкол.

Для синтеза были выбраны составы $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{GeO}_2$ (где $x = 40, 45$ и 50 мол.%). Стекла получали плавлением смеси исходных оксидов при температуре 1100°C на воздухе и последующим отливом на охлаждённую подложку. Готовые стёкла подвергали отжигу при температурах $350\text{-}370^\circ\text{C}$ для уменьшения напряжений. Образцы для исследований готовили в виде плоскопараллельных пластин толщиной ~ 2 мм. Для спектров диффузного отражения были приготовлены порошки стекла с размерами частиц $\sim 500\text{-}2000$ мкм (крупная фракция) и $\sim 25\text{-}85$ мкм (мелкая фракция).

Измерение микротвёрдости проводили на приборе ПМТ-3 методом Виккерса (в качестве индентора использовали алмазную пирамиду с углом 136°),

нагрузка варьировалась в диапазоне $50\text{-}110$ г. Плотность рассчитывали, исходя из данных о массе и объеме образцов. Показатель преломления измеряли методом Лодочникова при длине волны 540 нм, с помощью микроскопа МИН-8. Спектры поглощения стёкол снимали на спектрофотометре UNICO 2800 (UV/VIS) в диапазоне длин волн $190\text{-}1100$ нм. Термическую обработку проводили на воздухе, поэтапно, при температурах выше температуры стеклования на $10\text{-}20^\circ\text{C}$: стекло 45:55 выдерживали при температуре 460°C , стекло 46:60 - 520°C . Температуры стеклования определены нами ранее в [4].

Основные характеристики синтезированных стёкол (таблица 1) демонстрируют ярко выраженную зависимость от количества оксида висмута в составе стекла – показатель преломления и плотность снижаются с уменьшением содержания Bi_2O_3 ; микротвёрдость, наоборот, значительно возрастает. Снижение показателя преломления и плотности хорошо соотносится с известными данными о плотности оксида висмута ($\rho = 8,90$ г/см³).

Таблица 1. Составы и свойства стёкол до термической обработки

№	Соотношение $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:GeO}_2$, мол.%	Плотность, г/см ³	Микротвёрдость, кг/мм ²	Показатель преломления	Коротковолновый край поглощения, нм
1	50:50	7,04	495	2,14	414
2	45:55	6,70	570	2,14	407
3	40:60	6,54	617	2,12	403

Край поглощения сдвигается в длинноволновую область с увеличением количества оксида висмута (рис. 1). Стёкла имеют характерное плечо поглощения в области 500 нм, связанное с поглощением сложных оптических центров на основе ионов Bi^{3+} и Bi^{2+} , разделенных кислородной вакансией [5]. Поглощение в данной области обеспечивает интенсивный красный цвет висмутгерманатных стекол. Увеличение содержания оксида висмута приводит к росту интенсивности поглощения в данной области, что очевидно соотносится с ростом концентрации висмутовых центров.

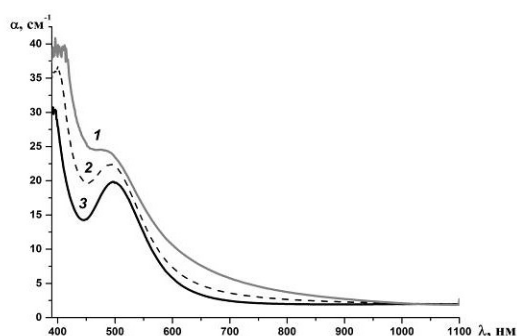


Рис.1. Спектры поглощения стекол: 1 – соотношение $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{GeO}_2 = 50:50$, 2 – 45:55, 3 – 40:60.

Термическая обработка стекол приводит к полному исчезновению плеча поглощения (рис. 2). Вероятно, под воздействием температуры происходит разрушение висмутовых центров окраски, при этом происходит постепенное обесцвечивание образца. Этот процесс начинается на внешних краях стеклянной пластины, и по мере увеличения времени термообработки равномерно продвигается вглубь образца.

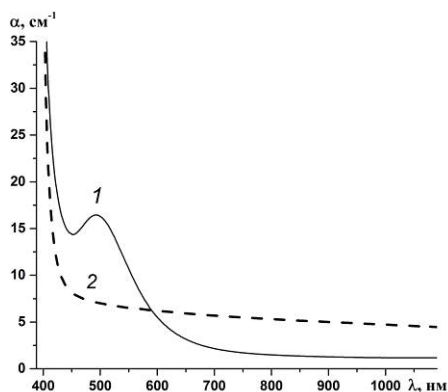


Рис.2. Спектры поглощения образца состава 45:55 до (1) и после термообработки (2).

Спектр поглощения центральной и краевой части стеклянной пластины после термической обработки приведен на рисунке 3. Для краевой части коэффициент поглощения в области 400-700 нм не превышает 3 см^{-1} . Кроме того, край поглощения для обесцвеченной периферии стекла заметно сдвигается в коротковолновую область спектра.

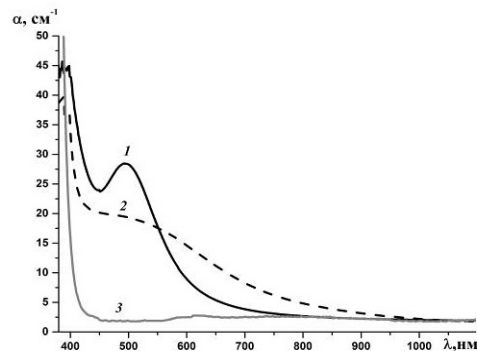


Рис.3. Спектры поглощения образца состава 40:60 до (1) и после термообработки: центральная (2) и краевая область (3).

Для полного обесцвечивания стекла состава 45:55 объемом $\sim 0,1 \text{ см}^3$ понадобилось 87 часов. На стеклянных порошках аналогичный результат был достигнут за 6 часов, причем, чем мельче фракция, тем равномернее в объеме порошка происходит процесс. Изменение окраски порошков охарактеризовано с помощью спектров диффузного отражения (рис. 4).

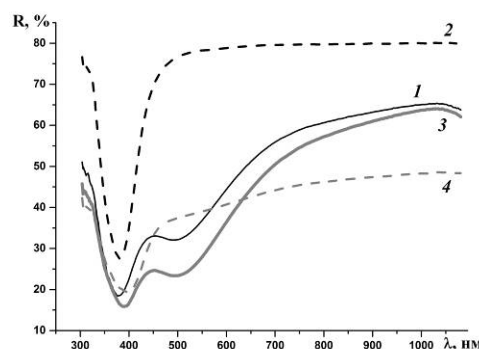


Рис.4. Спектры диффузного отражения стеклянного порошка состава 45:55: мелкая фракция до (1) и после термообработки (2), крупная фракция до (3) и после термообработки (4).

Повышение скорости осветления в зависимости от размера образца показывает, что процесс осветления связан преимущественно с диффузией кислорода. Механизм разрушения сложных висмутовых центров окраски может быть связан как с заполнением кислородных вакансий, так и с повышением степени окисления ионов висмута.

Список литературы

- Ardelean, M. Peteanu, V. Simon, C. Bob, S. Filip. // J. Mater. sci. — 1998. Vol 3. № 33. — P. 357-362.
- Beneventi P., Bersani D., Lottici P.P., Kovacs L., Cordioli F. J. // Non-Cryst. Solids — 1995. Vol 192-193. — P. 258-262.
- Pengpat K., Holland D. Glass-ceramics containing ferroelectric bismuth germinate (Bi_2GeO_5) // J.Europ. Cer. Soc. - 2003. №23. - P. 1599-1607
- Колобкова Е.М, Степанова И.В, Петрова О.Б. Висмутгерманатные стёкла, легированные d- и f-элементами// Успехи в химии и хим. технологии. — 2016. — Т. XXX. — №3. — С.89.
- Дианов Е.М. О природе Bi -центров в стекле, излучающих в ближней ИК-области спектра// Квантовая электроника. — 2010. — Т. 40. — № 4. — С. 283–285.

УДК 544.022.347: 546.23: 546.24:

Фигурина И.В., Зыкова М.П., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х.

НЕСТЕХИОМЕРИЯ И СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕЛЕНИДА ЦИНКА ЛЕГИРОВАННОГО ТЕЛЛУРОМ**Фигурина Ирина Витальевна**, обучающийся кафедры химии и технологии кристаллов; figurina592@gmail.com**Зыкова Марина Павловна**, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;**Можевитина Елена Николаевна**, к.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов;**Аветисов Игорь Христофорович**, д.х.н., профессор кафедры химии и технологии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Получены новые фундаментальные сведения о процессе извлечения сверхстехиометрических компонентов в кристаллическом ZnSe легированном теллуром по времени. Исследованы спектры фотолюминесценции твердого раствора на основе $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ со сверхстехиометрическими компонентами до и после их извлечения. Изучено влияние сверхстехиометрических компонентов на спектры фотолюминесценции.

Ключевые слова: *сцинтилляторы, люминесценция, твердый раствор, селенид цинка, нестехиометрия*

NONSTOICHIOMETRY AND THE LUMINESCENCE SPECTRUM OF CRYSTALLINE ZINC SELENIDE DOPED WITH TELLURIUM

Figurina I.V., Zyкова M. P., Mozhevitina E.N., Avetissov I.C.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The new fundamental information is obtained on the process of extraction of excess stoichiometry components in crystalline ZnSe doped of tellurium in time. The photoluminescence spectra of a solid solution based on $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ with excess stoichiometry components before and after their extraction are studied. The effect of excess stoichiometry components on the photoluminescence spectra was studied.

Keywords: *scintillators, luminescence, solid solution, zinc selenide, nonstoichiometry*

В целях разработки и усовершенствования физико-технологических основ получения сцинтилляционных материалов на основе селенида цинка с изовалентными примесями требуются комплексные исследования свойств получаемых полупроводниковых сцинтилляторов. Наиболее распространенными являются приборы контроля, созданные на основе сцинтилляторов ZnSe(Te). На сегодняшний день остаются актуальными вопросы создания новых высокоэффективных сцинтилляторов, изучение их свойств и разработка технологии их изготовления. К тому же в литературе недостаточно раскрыты проблемы влияния нестехиометрических компонентов на спектральные характеристики люминесценции кристаллов ZnSe легированного Te.

Изовалентная примесь теллура, внедряясь в подрешетку кристалла ZnSe, занимает позицию Te_{Se} и создает в ней сложные донорно-акцепторные комплексы (ДАП) [1,2]. Поскольку ковалентный радиус атома теллура значительно больше ($r(\text{Te}^{2-})=1,32 \text{ \AA}$, $r(\text{Se}^{2-})=1,14 \text{ \AA}$), создаются небольшие локальные напряжения в подрешетке кристалла, при этом основная часть Te входит в состав метастабильного твердого раствора, а так же скапливается по границам зерен и в дислокациях, как и другие примеси.

Синтез анализируемого препарата $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ (препарат I) проводили в ампуле из кварцевого стекла «ОС. Ч» (ТУ5932-014-00288679-01) с

пространственным разделением синтезируемого препарата и гетерофазной смеси. Для предотвращения диффузии кислорода через стенки ампулы внутреннюю поверхность ампул предварительно покрывали пиролитическим графитом. Отжиги проводили в двухзонной печи сопротивления с контролируемым профилем распределения температуры и поддержанием температуры с точностью $\pm 1 \text{ K}$ при температуре при температуре $T=1223 \text{ K}$ в течение 128 часов. По итогам масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП, NexION 300D, Perkin Elmer, USA) препарат содержал концентрацию теллура в количестве $x=0,3 \text{ мас. \%}$, чистота была не хуже, чем 99,9993 мас.% (по 60 примесям, исключая теллур).

Нестехиометрию синтезированного препарата измеряли методом «извлечения» [3]. Метод основан на переводе в паровую фазу избыточных компонентов из кристаллического ZnSe(Te) в условиях, при которых концентрация оставшегося избыточного компонента оказывается ниже погрешности химического анализа. При температуре извлечения $T_{\text{изв.}} = 773 \text{ K}$, сверхстехиометрические компоненты «извлекались» из препарата в паровую фазу, после чего пар перетекал в «холодную» часть с температурой $T = 500 \text{ K}$ и конденсировался на стенках ампулы. Количественное определение

состава конденсата проводили методом МС-ИСП с пределом обнаружения 1×10^{-8} г/мл по Te, Se, Zn.

Время извлечения сверхстехиометрических компонентов в твердом растворе ZnSe(Te) составляло 5 (препарат II-1), 24 (препарат II-2), 72 (препарат II-3), 96 (препарат II-4), 128 (препарат II-5) часов. Через 72 (II-3) часа концентрация селена изменяется незначительно и общее отклонение от стехиометрии по халькогенидам в препарате II-3 составило $(1,03 \pm 0,36) \times 10^{-5}$ моль изб. Halk / моль ZnSe (рис.1). Можно утверждать, что процесс извлечения избыточных компонентов в кристаллическом ZnSe имеет конечный характер.

Стоит отметить, что при извлечении сверхстехиометрических компонентов (халькогенидов) в первые часы происходит извлечение практически половины избыточного теллура и большая часть селена в холодный конец ампулы (таблица 1.). Дальнейшее увеличение времени выдержки незначительно повлияло на поведение избыточного селена. Свободные атомы

Se, образовавшиеся в подрешетке кристалла при процессе легирования теллуром, имеет слабые ковалентные связи и легко покидают свои позиции при термическом отжиге.

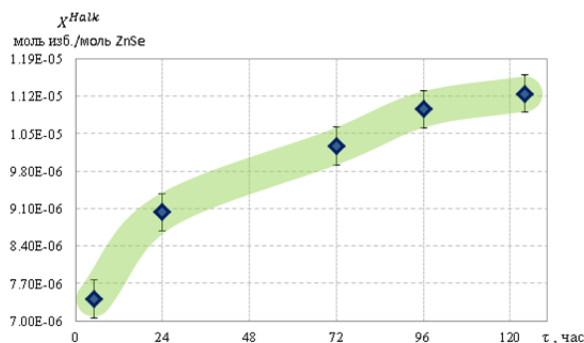


Рис.1. Процесс извлечения сверхстехиометрических компонентов по времени.

Таблица 1. Отклонение от стехиометрии в препарате ZnSe, синтезированных в условиях термодинамического равновесия $S_{S-ZnSe}L_{(Te)}V$.

№	Т	Врем я	Анализ				X_{Halk} моль изб. Halk/моль ZnSe
			m_{ZnSe}	m_{Zn}	m_{Se}	m_{Te}	
			г	мкг	мкг	мкг	
II-1	773	5	0,9010	$1,00 \pm 0,10$	$5,58 \pm 0,34$	$52,30 \pm 2,00$	$(7,41 \pm 0,87) \times 10^{-6}$
II-2		24	0,9201	$0,50 \pm 0,01$	$7,00 \pm 0,30$	$63,45 \pm 2,00$	$(9,04 \pm 0,36) \times 10^{-6}$
II-3		72	0,9100	$1,30 \pm 0,10$	$7,39 \pm 0,43$	$57,62 \pm 1,78$	$(1,03 \pm 0,36) \times 10^{-5}$
II-4		96	0,8205	$0,50 \pm 0,03$	$6,96 \pm 0,34$	$80,75 \pm 2,34$	$(1,10 \pm 0,22) \times 10^{-5}$
II-5		128	1,0209	$12,30 \pm 0,20$	$22,01 \pm 0,17$	$102,00 \pm 0,81$	$(1,12 \pm 0,01) \times 10^{-5}$

Схема процесса предполагает, что после первых суток процесс извлечения замедляется и система приближается к равновесному состоянию, при этом достигает устойчивое состояние через 72 часа (рис.2).

Процесс извлечения сверхстехиометрического Se из кристаллического селенида цинка было изучено в работе [4], где показано, что сверхстехиометрический компонент полностью извлекается за 72 часа.

Спектры фотолюминесценции измеряли с помощью спектрометра OceanOptics QE65000 (длина волны возбуждения 365 нм) при комнатной температуре. Исходный спектр фотолюминесценции синтезированного твердого раствора на основе $ZnSe_{1-x}Te_x$ ($x = 0,3$ мас. %) (I) имеет достаточно широкую полосу в области 600-750 нм.

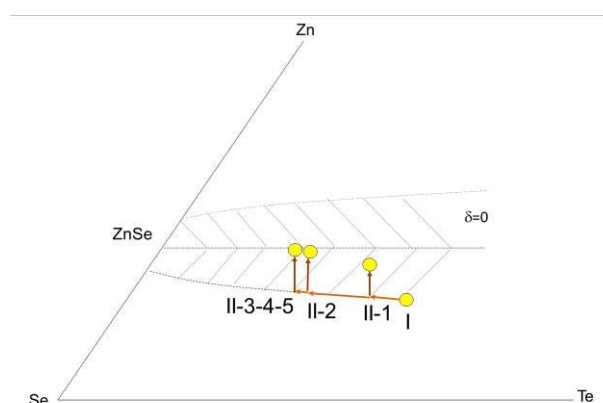


Рис.2. Фрагмент области твердого раствора $ZnSe_{1-x}Te_x$ при извлечении стехиометрических компонентов халькогенидов.

Спектр фотолюминесценции носит сложный характер и содержит полосы $\lambda=580$, $\lambda=640$, $\lambda=730$ нм, каждая из которых отвечает за свои рекомбинационный центр люминесценции и вследствие чего образуют широкий спектральный пик в интервале 600-750 нм при комнатной температуре (рис. 3). Предположительно, в процессе легирования кристаллического порошка селенида цинка образуется большое количество

точечных дефектов в виде V_{Zn}'' , V_{Zn}' , Se_i' , Zn_i , Te_{Se} , которые в процессе легирования переходят в образование различных сложных комплексов $\{V_{Zn}'' + Te_{Se}^0 + Zn_i\}^0$, дублета $\{V_{Zn}Te_{Se}\}$, дающего вклад в длинноволновой части красной области спектра [5, 6, 7].

Исследование спектральных характеристик кристаллического $ZnSe_{1-x}Te_x$ (I) показали, что извлечение сверхстехиометрических компонентов (халькогенов) не повлияло на смещение основного пика, расположенного на $\lambda = 640$ нм ($E = 1,95$ эВ), при этом интенсивность спектрального пика выросла спустя 24 часа, но через 96 часов начала снижаться. Длительный отжиг и извлечение теллура снижает концентрацию Te_{Se} , задействованных в триплетном комплексе $\{V_{Zn}'' + Te_{Se}^0 + Zn_i\}^0$, таким образом, интенсивность спектрального пика начинает падать. Известно, что для увеличения количества триплетных комплексов образцы кристаллов $ZnSe_{1-x}Te_x$ проходят обработку в парах Zn [8, 9]. Такая обработка ведет к увеличению вакансий по Френкелю $\{V_{Zn} + Zn_i\}$ и вероятность образования рекомбинационного центра $\lambda = 640$ нм возрастает. Отжиг позволил снизить количество дефектов на основе $\{V_{Zn}Te_{Se}\}$, при этом спектральный пик стал более узким со стороны красной области спектра.

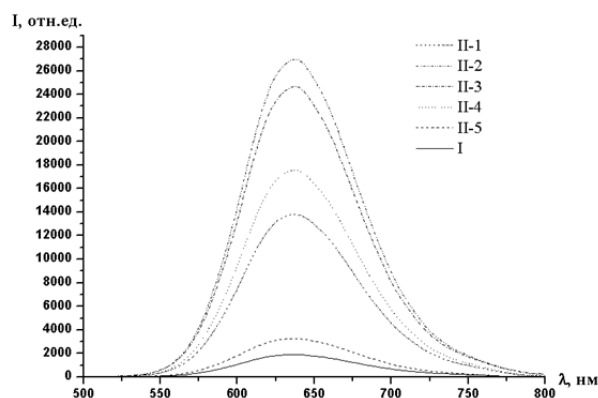


Рис.3. Спектры фотолюминесценции порошковых препаратов $ZnSe(Te)$ до (I) и после извлечения (II-1 5 часов; II-2 24 часа; II-3 72 часа; II-4 96 часов; II-5 128 часов).

Изучено влияние сверхстехиометрических компонентов, образующих в кристаллической решетке $ZnSe$ ряд сложных рекомбинационных центров люминесценции, на спектральные характеристики будущего сцинтилляционного материала. Получена зависимость процесса извлечения сверхстехиометрических компонентов от времени извлечения. Показано, что длительный отжиг ухудшает спектральные характеристики

будущего кристалла и отрицательно сказывается на интенсивности спектрального пика фотолюминесценции на $\lambda = 640$ нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда №15-13-100028 РНФ.

Список литературы

1. Grinyov B.V., Ryzhikov V.D., Seminozhenko V.P. Scintillation detectors and systems of radiation monitoring on their base, Akadempriodyka, Kiev. – 2010.
2. Ryzhikov V., et al. Growing technology and luminescent characteristics of ZnSe doped crystals //Journal of Crystal Growth – 2013. Vol.364. P. 111-117.
3. Avetissov I., Mozhevitina E., Khomyakov A., Tran Khanh Universal approach for nonstoichiometry determination in binary chemical compounds //Cryst. Res. Technol. – 2014. P. 1 – 8.
4. I. Avetissov, Khan Chang, N. Zhavoronkov, A. Davydov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, S. Kobeleva, S. Neustroev Nonstoichiometry and luminescent properties of ZnSe crystals grown from melt and vapor // Book of Abstracts: 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. Warsaw, Poland, 11-16 August 2013 P. 390-391
5. Ryzhikov V.D., Silin V.I., and. Starzhinsky N.G. A new $ZnSe_{1-x}Tex$ scintillator: luminescence mechanism. Nuclear tracks and radiation measurements. – 1993. Vol. 21.1.P. 53-54.
6. Makhnii V. P., and. Tkachenko I. V. Mechanism for forming the red emission band of $ZnSe<Te>$ scintillation crystals //Journal of Optical Technology – 2003.Vol.70.9. P. 665-668.
7. Baltramiejūnas, R., Ryzhikov, V. D., Gavryushin, V., Kazlauskas, A., Račiukaitis, G., Silin, V. I., Stepankevičius, V. Luminescent and nonlinear spectroscopy of recombination centers in isovalent doped ZnSe: Te crystals //Journal of luminescence.–1992. 52 (1-4). P. 71-81.
8. Kazlauskas K., Novickovas A., and Tamulaitis G. Influence of isoelectric impurities on scintillation and luminescence properties of ZnSe based scintillators //Functional materials – 2002.Vol.9.3.P. 433.
9. Litichevskiy V., Galkin S., Lalaiaants O., Voronkin E., Breslavskiy I., Tretiak S., and. Kosinov N. Scintillation panels based on zinc selenide and oxide scintillators //Functional materials. Vol. 18, no. 3 2011.P. 391.

УДК 544.774.2

Худеев И.И., Цыганков П.Ю., Смирнова О.А., Иванов С.И., Меньшутин Н.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «АЭРОГЕЛЬ НА ОСНОВЕ SiO_2 – МНОГОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ»

Худеев Илларион Игоревич, магистрант 1 курса факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, старший лаборант международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, e-mail: illarionkhudeev@mail.ru

Цыганков Павел Юрьевич, аспирант 2 курса РХТУ им. Д.И. Менделеева, ведущий инженер международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева

Смирнова Ольга Александровна, студент 1 курса факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Иванов Святослав Игоревич, к.т.н., с.н.с. международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева

Меньшутин Наталья Васильевна, д.т.н., профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, руководитель международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева

Международный учебно-научный центр трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Описывается процесс получения образцов кремниевых аэрогелей с внедренными многослойными нанотрубками. Материал получен с использованием катализируемого двухстадийного золь-гель процесса и последующей сушки в среде сверхкритического диоксида углерода. Установлена зависимость удельного сопротивления материала от концентрации нанотрубок.

Ключевые слова: аэрогель, многослойные углеродные нанотрубки, сверхкритическая сушка.

INVESTIGATION OF ELECTRICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIAL “ SiO_2 AEROGEL – MULTIWALLED CARBON NANOTUBES”

Khudeev I.I., Tsygankov P.Y., Smirnova O.A., Ivanov S.I., Menshutina N.V.

International scientific and research transfer center of pharmaceutical and biotechnologies, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Silica aerogel with impregnation multiwalled carbon nanotubes was prepared via two-step sol-gel process followed by supercritical drying. The correlation between concentration of nanotubes and specific electrical resistance was studied.

Keywords: aerogel, multiwalled carbon nanotubes, supercritical drying.

Введение

Одним из самых хорошо изученных и распространенных аэрогелей является аэрогель на основе диоксида кремния. Аэрогель на основе диоксида кремния обладает рядом уникальных свойств, такими как высокая площадь удельной поверхности ($600\text{--}1000 \text{ м}^2/\text{г}$) [1, 2], высокая пористость ($85\text{--}99.87$) [1], низкая плотность ($0.03\text{--}0.35 \text{ г/см}^3$) [1, 2]. Благодаря своим свойствам кремниевый аэрогель находит широкое применение в различных областях, его можно использовать в качестве носителя катализаторов, материала для теплоизоляции и акустической изоляции. Однако, наряду с данными уникальными особенностями, кремниевые аэрогели характеризуются низкой прочностью на сжатие и растяжение и высокой чувствительностью к влаге [3]. Таким образом, перспективным является создание композитов на основе кремниевых аэрогелей с внедрением дополнительных материалов для улучшения

электропроводности, механических и других свойств аэрогеля.

Одним из примеров подобных композитов являются кремниевые аэрогели с внедренными углеродными нанотрубками. Углеродные нанотрубки – это аллотропная модификация углерода, представляющая собой цилиндрические структуры, образуемые в результате сворачивания графена. Диаметр нанотрубок варьируется от 0.4 нм до нескольких нанометров, в то время как их длина может достигать до 18 см . Нанотрубки традиционно разделяют на однослойные и многослойные. Углеродные нанотрубки обладают рядом отличительных особенностей, таких как сверхпрочность на растяжение, высокая теплопроводность, а также высокая электропроводность. Благодаря своим свойствам, нанотрубки могут быть использованы в сенсорах. Сенсоры на основе нанотрубок способны реагировать на следовые количества вещества. При

работе с нанотрубками возникает сложность получения однородной нанодисперсии, так как нанотрубки склонны к образованию агломератов. Для достижения однородного распределения нанотрубок в растворах применяется добавление поверхностно-активных веществ и воздействие ультразвуком, кроме того нанотрубки могут быть подвергнуты функционализации [4].

Методика получения композиционного материала «аэрогель на основе SiO_2 – МУНТ»

В данной работе были получены кремниевые аэрогели с внедренными многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ). Образцы были получены при помощи двухстадийного золь-гель процесса с использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС), изопропилового спирта (ИПС), дистиллированной воды, лимонной кислоты, аммиака, МУНТ. В работе использовались МУНТ со следующими характеристиками: площадь удельной поверхности $250 \text{ м}^2/\text{г}$, длина 10-70 мкм, диаметр 10 нм, насыпная плотность $30 \text{ кг}/\text{м}^3$, концентрация примесей 6 масс. %.

Первая стадия получения композиционного материала – получение золя. ТЭОС был смешан с ИПС и 0.1М лимонной кислотой. Затем полученный раствор перемешивался 15 минут на магнитной мешалке и был оставлен на 24 часа при комнатной температуре. Использовалось следующее мольное соотношение ТЭОС, ИПС, дистиллированная вода, лимонная кислота $1:7:3.43:6.3 \cdot 10^{-3}$. Далее в золь добавляются МУНТ и раствор помещен в ультразвуковую ванну на 2 часа. Концентрация МУНТ 0, 0.1, 1, 5, 10 масс. % из расчета на сухой материал. Вторая стадия – получение алкогеля. В золь был добавлен 1 М раствор аммиака, реакционная смесь перемешивалась в течение 1 минуты при комнатной температуре, после чего была перенесена в цилиндрические формы (высота 50 мм, диаметр 10 мм). Гелеобразование происходило в течение 4 минут. Итоговое мольное соотношение ТЭОС, ИПС, дистиллированная вода, лимонная кислота, аммиак $1:7:6.08:6.3 \cdot 10^{-3}:4.86 \cdot 10^{-2}$. После 24 ч сформированный алкогель был помещен в ИПС на 48 часов для отмывания от не вступивших в реакцию веществ. ИПС заменялся каждые 24 часа, объемное соотношение алкогель:ИПС = 1:3.

Далее следует процесс сверхкритической сушки. Монолиты алкогеля диоксида кремния были помещены в реактор, после чего реактор был загерметизирован. В реактор открывается подача жидкого диоксида углерода и с помощью насоса набирается давление в 120 бар, жидкий диоксид углерода переходит в сверхкритическое состояние и происходит смешение с ИПС в течение 20 минут. Далее происходило вытеснение растворителя из объема реактора в течение 1 часа при давлении 120

бар, температуре 40°C и расходе диоксида углерода 150 н. л/ч, сбор растворителя осуществлялся в сепараторе. Следующим этапом являлось диффузионное замещение растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода, которое проходило в течение 6 часов при давлении 120 бар, температуре 40°C , расходе диоксида углерода 100 н. л/ч. После сушки подача диоксида углерода была перекрыта и давление сбрасывалось из реактора в течение 40 минут при расходе диоксида углерода 120 н. л/ч. По достижению атмосферного давления реактор был разгерметизирован, полученные образцы извлечены реактора. Для образцов были подсчитаны плотность и линейная усадка.

Исследование характеристик композиционного материала «аэрогель на основе SiO_2 – МУНТ»

В таблице 1 приведены характеристики полученных композиционных материалов при варьировании концентрации МУНТ от 1 до 10 масс. %.

Таблица 1. Характеристики композиционного материала

МУНТ, масс. %	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Линейная усадка, %
0	0.092	8.8
0.1	0.113	8.1
1	0.107	6.9
5	0.095	2.2
10	0.095	1.4

Как видно из таблицы 1 при увеличении концентрации МУНТ от 0 до 0.1 масс. % наблюдается увеличение плотности композиционного материала, при дальнейшем увеличении концентрации МУНТ наблюдается уменьшение плотности, что связано с уменьшением линейной усадки образцов благодаря армирующему эффекту углеродных нанотрубок.

На рисунке 1 представлена фотография композиционного материала «аэрогель на основе SiO_2 – МУНТ». Из фотографии видно изменение оттенка материала от белого к более темному при увеличении концентрации МУНТ.

После получения аэрогелей было проведено исследование удельного электрического сопротивления образцов с помощью тераомметра. Была установлена зависимость удельного электрического сопротивления при изменении концентрации МУНТ в образцах. Результаты исследования представлены на рисунке 2.



Рис. 1. Внешний вид композиционного материала «аэрогель на основе SiO_2 – МУНТ». Концентрация МУНТ 0, 0.1, 1, 5, 10 масс.% (слева направо)

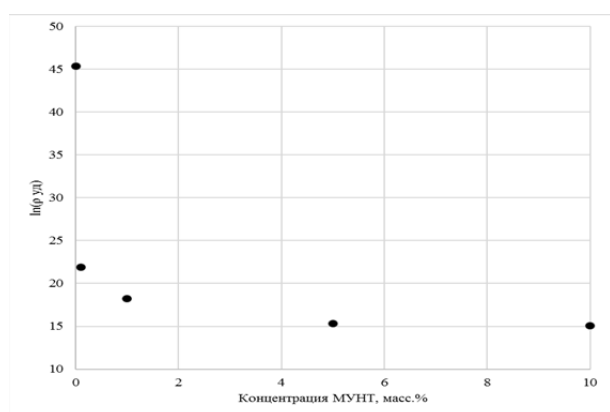


Рис. 2. Зависимость натурального логарифма удельного электрического сопротивления композиционного материала от концентрации МУНТ. Концентрация МУНТ 0, 0.1, 1, 5, 10 масс.%.

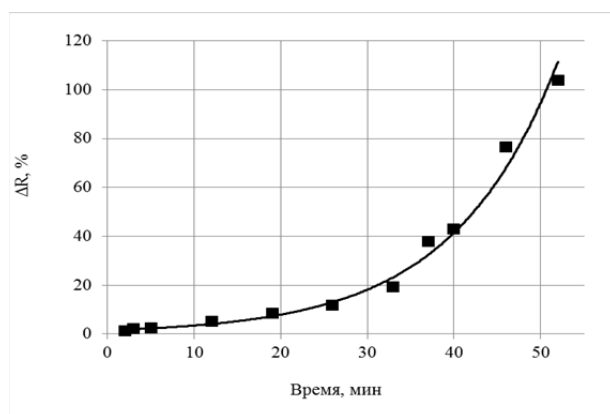


Рис. 3. Зависимость изменения электрического сопротивления композиционного материала от времени. Концентрация МУНТ 5 масс.%.

Из графика видно, что при добавлении МУНТ аэрогель становится токопроводящим, и при дальнейшем увеличении концентрации МУНТ в композиционном материале происходит уменьшение удельного электрического сопротивления. Даже при

концентрации МУНТ 0.1 масс.% наблюдается уменьшение удельного электрического сопротивления на 10 порядков, относительно аэрогеля без внедренных МУНТ.

В рамках данной работы был проведен эксперимент по изменению электрического сопротивления композиционного материала «аэрогель на основе SiO_2 – МУНТ» при адсорбции паров фосгена. В качестве образца был выбран материал с концентрацией МУНТ 5 масс.%. Концентрация паров фосгена 15 г/м^3 . На рисунке 3 приведён график зависимости изменения электрического сопротивления образца от времени.

Из представленного графика видно, что изменение электрического сопротивления наблюдается уже в течении первых пяти минут. В течении 50 минут электрическое сопротивление возросло на 100%.

Проведённое исследование показывает, что УНТ являются перспективным материалом для получения композита аэрогель-УНТ с целью разработки потенциального материала для газовых датчиков.

Планируется дальнейшее изучение свойств полученных образцов.

Список литературы

1. Gurav J. L. et al. Silica aerogel: synthesis and applications //Journal of Nanomaterials. – 2010. – Т. 2010. – С. 23.
2. Leventis N. et al. Nanoengineering strong silica aerogels //Nano letters. – 2002. – Т. 2. – №. 9. – С. 957-960.
3. A.C. Pierre, M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel. Aerogels Handbook// Springer. – 2011. – P.29-38.
4. Y. Dahman. Nanotechnology and Functional Materials for Engineers. A volume in Micro and Nano Technologies/ Elsevier. – 2017. P.145–173

УДК 544.774.2

Цыганков П.Ю., Худеев И. И., Уварова А.А., Чубарцева А.А., Меньшутин Н.В.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНИЕВОГО АЭРОГЕЛЯ

Цыганков Павел Юрьевич, аспирант 2 курса, ведущий инженер международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева
e-mail: pauchemy@gmail.com;

Худеев Илларион Игоревич, магистрант 1 курса факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, старший лаборант международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева

Уварова Анастасия Анатольевна студент кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Чубарцева Александра Андреевна студент кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Меньшутин Наталья Васильевна, д.т.н., профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, руководитель международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева

Международный учебно-научный центр трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Было изучено влияние pH на структурные характеристики аэрогеля. Аэрогель был получен на основе диоксида кремния, в результате двухстадийного золь-гель процесса и последующей сушкой в среде сверхкритического диоксида углерода. В работе были проанализированы: пористость, площадь удельной поверхности и плотность.

Ключевые слова: аэрогель; значение pH.

INFLUENCE OF THE CONDITIONS OF PRODUCING SILICA AEROGEL ON STRUCTURAL CHARACTERISTICS

Tsygankov P. Y., Khudееv I. I., Menshutina N. V., Uvarova A. A., Chubartseva A. A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The influence of the pH parameter on the structural characteristics of the aerogel was studied. Silica aerogel was synthesized in a two-step sol-gel process and drying in a supercritical carbon dioxide. Porosity, specific surface area and density were analyzed properties of aerogel.

Key words: aerogel; pH value.

Введение. Аэрогели являются наноструктурированными материалами, которые обладают множеством полезных и исключительных свойств. Например, такие свойства, как большая удельная площадь поверхности, низкая плотность, высокая пористость. Благодаря мезопористой структуре, аэрогели имеют широкое применение, как в промышленности, так и в науке.

Основными этапами получения кремниевых аэрогелей с помощью двухстадийного процесса являются: получение раствора прекурсора (золя), гелирование золя с помощью изменения pH раствора, отмывка геля от реагентов и его старение, сверхкритическая сушка геля. Конечная микроструктура аэрогеля задаётся на этапе гелирования. Таким образом варьированием условий получения геля можно добиться разных конечных свойств аэрогеля. Так, при синтезе гелей в результате изменения pH возможно получение различного микростроения аэрогелей.

В статье [1] аэрогели были получены с помощью тетраэтоксисилана (ТЭОС), безводного этанола, соляной кислоты и аммиака. Аэрогели получали в 4

этапа: гидролиз ТЭОС, гелеобразование и старение, сушка в среде свехкритического диоксида углерода, прокаливание. Описана взаимосвязь скорости гидролиза от величины pH. Было показано, что оптимальное значение pH для получения наибольшей площади удельной поверхности лежит в диапазоне 2,4-3,0.

В работе [2] для получения аэрогелей использовались силикат натрия, лимонная кислота, этанол, азотная кислоту, тетраэтоксисилан (ТЭОС) и н-гептан. Раствор силиката натрия нейтрализовали азотной (или лимонной кислотой) до значений pH 4, 7 и 9 и проводилось гелирование. Полученный гель подвергался старению. Гель был выдержан 18 часов при комнатной температуре. После старения гель был трижды промыт дистиллированной водой. Затем воду в геле заменяли раствором 20 об.% H₂O/этанол и выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре. После этого обработанный гель выдерживали в 70 об.% растворе ТЭОС/этанол в течение 18 ч при комнатной температуре. Затем его снова выдерживали в растворе ТЭОС/этанол при комнатной температуре, который в последствие

заменяли три раза промыванием *n*-гептаном. Смесь центрифугировали и высушивали при 50 °С, 60 °С и 70 °С в течение 6 ч. Было выявлено, что, чем меньше рН смеси, тем выше плотность и больше удельная площадь поверхности аэрогеля. Самый маленький размер пор был у образцов при рН=4, полученных с использованием как азотной, так и лимонной кислот, а самый большой – при рН=7 для обеих кислот.

Методика получения кремниевого аэрогеля

В данной статье для получения кремниевого алкогеля был применен двухстадийный золь-гель процесс. На первой стадии идёт процесс получения золя и гидролиз ТЭОС, происходящий в среде изопропилового спирта (ИПС) или этанола. В качестве катализатора используются муравьиная, лимонная и соляная кислоты. ТЭОС смешивают с ИПС или этанолом, дистиллированной водой, 0,1 М кислотой в мольном соотношении $1:7:3,43:6,3 \cdot 10^{-3}$. Раствор перемешивается магнитной мешалкой в течение 10-15 минут, после чего оставляется на 24 часа при комнатной температуре. Спустя 24 часа проводилось измерение рН раствора. На второй стадии идёт получение алкогеля и конденсация золя. Конденсация золя проходит при добавлении 0,3 М раствора аммиака, после чего реакционная смесь перемешивается в течение 1 минуты при комнатной температуре и вновь проводится измерение рН, затем переносится в цилиндрические формы (высота 50 мм, диаметр 10 мм). Гелеобразование происходит от 4 до 160 минут. Итоговое мольное соотношение ТЭОС, ИПС, дистиллированная вода, аммиак $1:7:6,08 \cdot 10^{-3}:4,86 \cdot 10^{-2}$. Для отмывания, сформированного алкогеля от не вступивших в реакцию веществ после 24 часов его помещают в ИПС на 48 часов (ИПС заменяется каждый 24 часа). Объёмное соотношение алкогель:ИПС = 1:3. Полученные гели подвергли сушке в среде сверхкритического диоксида углерода. Сушка проводилась в несколько этапов: вытеснение растворителя в течение 1 часа, затем сушка в течение 8 часов при температуре 40 °С и 120 атм и постепенный сброс давления. По окончании процесса сверхкритической сушки проводилось измерение усадки образцов. Для осуществления процесса сверхкритической сушки необходим специальный реактор, который способен выдержать высокое давление. Технологическая схема установки представлена на рисунке 1. Из баллона 1 с жидким диоксидом углерода, находящимся под собственным давлением (~ 60 атм), жидкий CO₂ поступает в реактор высокого давления 3 с помощью жидкостного насоса высокого давления 2 производства компании.

Давление перед насосом контролируется манометром (PI-1). При открытых вентиле V-3 и закрытых вентильях V-4 и V-5 давление в автоклаве повышается выше критического значения. Температура и давление среды контролируется термопарой (ТС-1) и манометром (PI-2). Скорость потока выходящего газа регулируется вентильями V-4 и V-5. Для измерения потока выходящего газа

используется расходомер (FI-1). Сепаратор, представляющий собой барботер с охлаждающей рубашкой 7, предназначен для конденсации и сбора жидких компонентов.

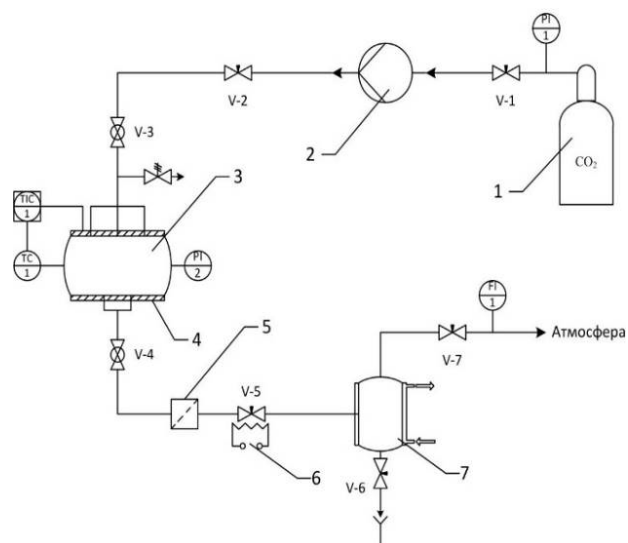


Рис. 1. Схема установки: 1- баллон с жидким CO₂; 2 – жидкостный мембранный насос; 3 – реактор высокого давления; 4 – нагревательная рубашка; 5 – фильтр; 6 – нагревательный элемент; 7 – сепаратор с охлаждающей рубашкой; PI – манометр; TPC – терморегулятор; TC – термопара; FI – расходомер

Образцы загружались в реактор на 1/3 заполненный ИПС. Реактор герметизировался и подавался жидкий CO₂. Процесс сушки проводился в следующей последовательности: вытеснение растворителя (ИПС) из объёма реактора при давлении 120 бар, температуре 25 °С и расходе около 100 н.л/ч; сверхкритическая сушка в течение 6 часов при давлении 120-140 бар, температуре 45 °С, расходе 70-80 н.л/ч; спуск давления в течение 1 часа при расходе 60-80 н.л/ч.

Результаты. На рисунке 1 изображена фотография кремниевых аэрогелей, полученных с варьированием параметров получения.



Рис. 2. Фотография кремниевых аэрогелей (слева направо: образцы с 1 по 5)

Как видно из рисунка 1 образцы полученных с этанолом в качестве растворителя обладают лучшей прозрачностью.

Конечные данные были сведены в таблицу 1, где $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности, $V_{общ}$ – общий объём, $D_{пор}$ – средний диаметр пор.

Таблица 1. Характеристики полученных аэрогелей

Номер образца	1	2	3	4	5
Растворитель	ИПС	ИПС	этанол	этанол	этанол
Кислота	муравьиная	лимонная	муравьиная	лимонная	соляная
Изменение pH после добавления раствора аммиака	4,48 – 7,23	3,82 – 6,75	4,45 – 6,98	3,91 – 7,21	1,54 – 7,52
Время гелирования, мин	160	140	12	12	4
Плотность, г/см ³	0,17	0,17	0,16	0,17	0,17
Усадка линейная	14%	20%	11%	8%	23%
$S_{уд}$, м ² /г	727	859	1033	1038	1024
$V_{общ}$, см ³ /г	3,184	2,482	2,691	3,056	2,907
$D_{пор}$, нм	14,35	2,96	2,96	10,46	15,56

Из представленных в таблице результатов видно, что при использовании в качестве растворителя этанола наблюдается уменьшение времени гелирования, кроме того при использовании сильной кислоты (соляная) наблюдается дополнительное уменьшение времени гелирования, что связано с глубиной протекания процесса гидролиза. При использовании таких кислот как муравьиная и лимонная до момента добавления раствора аммиака были зафиксированы значения pH в пределах: 3,9 – 4,5, в то время как при использовании соляной кислоты pH – 1,54. При добавлении раствора аммиака pH во всех экспериментах смещается к нейтральному и лежит в диапазоне от 6,75 до 7,52.

Линейная усадка была подсчитана после проведения процесса сверхкритической сушки. Наименьший значение усадки было достигнуто при использовании этанола в качестве растворителя и лимонной кислоты – 8 %. Стоит отметить, что при практически одинаковой конечной плотности образцы показали разную удельную площадь поверхности, а также значительное различие среднего диаметра пор.

Из проведённых экспериментальных исследований можно сделать вывод, что конечные свойства сильно зависят от pH. Данный параметр значительно влияет на диаметр пор полученных аэрогелей. Использование лимонной кислоты по сравнению с муравьиной при растворителе ИПС способствует увеличению удельной площади поверхности и уменьшению среднего диаметра пор. В то время как, при использовании такого растворителя, как этанол, было получено незначительное увеличение удельной площади поверхности, но резкое увеличение диаметра пор при изменении кислоты.

Список литературы

1. Marek Stolarski, Jerzy Walendziewski, Mieczysław Steininger Barbara Pniak Synthesis and characteristic of silica aerogels, 1999, 139-147.
2. Burcu Karakuzu, Tülay Merve Temel, Sevil Yücel, Pınarterzioğlu, Yeliz Elalmiş Effect of acid type and gelation pH on the structural properties of silica aerogels prepared by use of rice hull biosilica, 2016, 175-180.

УДК 661.11

Белоус Д.Д., Макарова И.С., Цыганков П.Ю., Гордиенко М.Г., Конькова Т.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ РАЗБАВЛЕНИЯ ЗОЛЯ НА ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМЫХ КРЕМНИЙ-ОРГАНИЧЕСКИХ И КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ**Белоус Дмитрий Давидович**, магистрант 1 курса факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: snapr2009@rambler.ru, Москва, РФ**Макарова Ирина Сергеевна**, студент 4 курса факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ**Цыганков Павел Юрьевич**, аспирант 2 курса факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ**Гордиенко Мария Геннадьевна**, к.т.н., доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ**Конькова Татьяна Владимировна**, к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе были получены кремний-органические аэрогели на основе из резорцина, формальдегида, тетраэтоксисилана, резорцинола, формальдегида и аминоэтиламинопропилтриметоксисилана. Кремний-органические аэрогели в свою очередь были использованы в качестве исходных материалов для получения кремний-углеродных композитов. При получении золя в качестве растворителя использовали ацетон, молярное отношение которого к резорцину изменялось следующим образом: образец S1 – 1:11; образец S2 – 1:14 и образец S3 – 1:19. Гели получали одностадийным способом. Полученные гели высушивали сверхкритикой. Было показано, что термообработка органических-органических гелей перед сверхкритической сушкой при температуре 60 °C в течение 12 ч позволяет получать аэрогели с большей площадью поверхности и общим объемом пор. Полученные образцы подвергали пиролизу в атмосфере азота при 700 °C в течение 3 часов. Следует отметить, что при пиролизе образцов имела место значительная усадка. Потеря объема составила 30-40%. Текстуальные параметры кремний-органических аэрогелей во многом определяют текстуальные характеристики получаемых в результате пиролиза кремний-углеродных композитов.

Ключевые слова: кремний-углеродные композиты, кремний-органические аэрогели, пиролиз.**INVESTIGATION OF SILICA-CARBON COMPOSITES PRODUCED FROM SILICA-FORMALDEHYDE-RESORCINOL AEROGELS**

Belous D.D., Makarova I.S., Tsygankov P.Yu., Gordienko M.G., Konkova T.V.

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this work, the organic silicon-based composites were obtained from resorcinol, formaldehyde, TEOS, N-(b-aminoethyl)-g-aminopropyl-trimethoxysilane (AEAPTES) as initial materials for carbon-silica composites producing. The solvent was acetone, those molar ratio to resorcinol varied in following: sample S1 – 1:11; sample S2 – 1:14 and sample S3 – 1:19. Gels were prepared by one-stage method. The silica-organic gels were super-critical dried. It was shown that the heat treatment of silica-organic gels allows getting silica-organic gels with bigger surface area and total pore volume. The resulting samples were subjected to pyrolysis in a nitrogen atmosphere at 700 °C for 3 hours. It should be noted that in the pyrolysis of samples of significant shrinkage occurred. The loss of volume was 30-40 %. The textural parameters of carbon-organic composites influence on the textural parameters of a carbon-silica aerogel composites.

Keywords: silica-carbon composites, silica-formaldehyde-resorcinol aerogels, pyrolysis.**Введение**

Углеродные и кремний-углеродные пористые материалы могут быть получены как из природных источников, так и путем пиролиза органических и неорганических органических веществ (материалов-предшественников) [1-3]. В процессе пиролиза текстуальные характеристики исходных органических материалов, такие как удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам, значительно изменяются.

Во многих исследованиях кремний-углеродные материалы рассматриваются как перспективные сорбенты благодаря уникальному сочетанию открытой системы пор, высокой удельной площади и большого объема мезопор [4-6]. Можно предположить, что пиролиз диоксид-органических аэрогелей позволит получить композиты кремнезем-углерод с требуемой микро- и мезопористой структурой, сочетая преимущества аэрогелей

кремнезема и активированных углей, широко используемых сегодня в промышленности.

В данной работе рассматривается влияние структуры кремнеорганических аэрогелей на структуру композитов кремнезем-углерод, полученных пиролизом. Композиции на основе органического кремнезема были получены из резорцина, формальдегида, ТЭОС, N-(b-аминоэтил)-g-аминопропилтриметоксисилана (АЭАПТЭС).

Материалы и методы

Использованные в работе аминоэтиламинопропилтриметоксисилан (АЭАПТМС, 95%) и тетраэтоксисилан (ТЭОС, 98%) были произведены компанией Пента-91, Россия. Резорцин (Р, 99%), водный раствор формальдегида (Ф, 37 мас.%), изопропанол и этанол были приобретены в Русхим, Россия. Все реагенты были использованы в том виде, в котором они были получены.

При получении гелей реагенты резорцин, формальдегид, ТЭОС, АЭАПТЭС были взяты в молярных соотношениях 1:2,8:2:0,3. В качестве растворителя использовался ацетон, молярное отношение которого к резорцину изменялось следующим образом: образец S1 – 1:11; образец S2 – 1:14 и образец S3 – 1:19. Гели получали одностадийным способом путем смешения резорцина, растворенного в ацетоне, ТЭОС, АЭАПТЭС и формальдегида. Смесь помещали в формы и гелировали в течение 10-20 минут. Одна часть образцов выдерживалась в течение 12 часов при 60°C. Гели промывали растворителем для удаления непрореагировавших компонентов и высушивали сверхкритикой при типовом режиме.

Кремний-органические аэрогели подвергались пиролизу в атмосфере азота при 700 °С в течение 3 часов. Следует отметить, что при пиролизе образцов имела место значительная усадка. Потеря объема составила 30-40%.

Изотермы адсорбции-десорбции азота для всех образцов были измерены при -196°C с использованием прибора Nova 1200e Quantachrome. Удельную площадь поверхности рассчитывали с использованием метода ВЭТ, объем микропор рассчитывали по t-диаграммам, общий сорбционный объем мезо- и микропор был рассчитан при $P/P_0 = 0,95$. Средний диаметр мезопор был определен методом ВЖН из десорбционной ветви изотермы. Перед всеми измерениями изотерм образцы активировались при 30°C и остаточном давлении 10 Торр в течение 4 ч. Исследования проводилось в Центре коллективного пользования РХТУ им Д.И. Менделеева.

Результаты и обсуждения

Одностадийный синтез, рассмотренный в данной работе, основан на использовании в качестве растворителя ацетона, который во всех пропорциях

смешивается с спиртом. Было получено шесть образцов кремний-органических гелей, половина из которых была подвергнута термообработке перед стадией сверхкритической сушки. В таблице 1 показаны текстурные параметры полученных образцов.

Таблица 1. Текстурные параметры кремний-органических аэрогелей

Образец	Тепловая обработка	S, м ² /г	V _{общ} , см ³ /г	V _{micro} , см ³ /г	D _{ср.} , нм
S1	He проводилась	70	0,149	0,005	3.8
	60 °C, 12 ч	300	1.720	0.008	3.5
S2	He проводилась	108	0.248	0.005	3.2
	60 °C, 12 ч	166	0.587	0.007	2.9
S3	He проводилась	119	0.314	0.003	3.4
	60 °C, 12 ч	200	0.700	0.003	3.9

Независимо от состава полученных образцов, все они имеют мезопористую структуру с диаметром пор в диапазоне 3-4 нм. Однако по мере увеличения степени разбавления текстурные характеристики улучшаются. Термическая обработка полученных гелей приводит к образованию более пористой структуры и значительному увеличению удельной площади поверхности и общего объема пор.

Можно предположить, что с увеличением содержания растворителя в системе происходит значительное изменение условий в локальных объемах смеси, что приводит к сдвигу равновесия в реакциях, происходящих в локальном объеме.

Было решено использовать образцы, подвергнутые термической обработке, в качестве исходных материалов для пиролиза. Во время карбонизации кремний-органических аэрогелей удельная площадь поверхности образцов в целом увеличивается более чем в два раза (таблица 2). Однако характер изотерм изменяется незначительно, за исключением образца S1. Во всех образцах доля микропор увеличивается из-за удаления органической составляющей.

Таблица 3 - Текстурные параметры кремний-углеродных композитов

Образцы после пиролиза	S, м ² /г	V _{общ} , см ³ /г	V _{micro} , см ³ /г	D _{ср.} , нм
S1	723	1.00	0.233	3.2
S2	462	0.58	0.162	3.1
S3	462	0.81	0.019	10.3

На рисунке 2 представлены изотермы сорбции-десорбции и распределение пор по размерам полученных образцов до и после пиролиза.

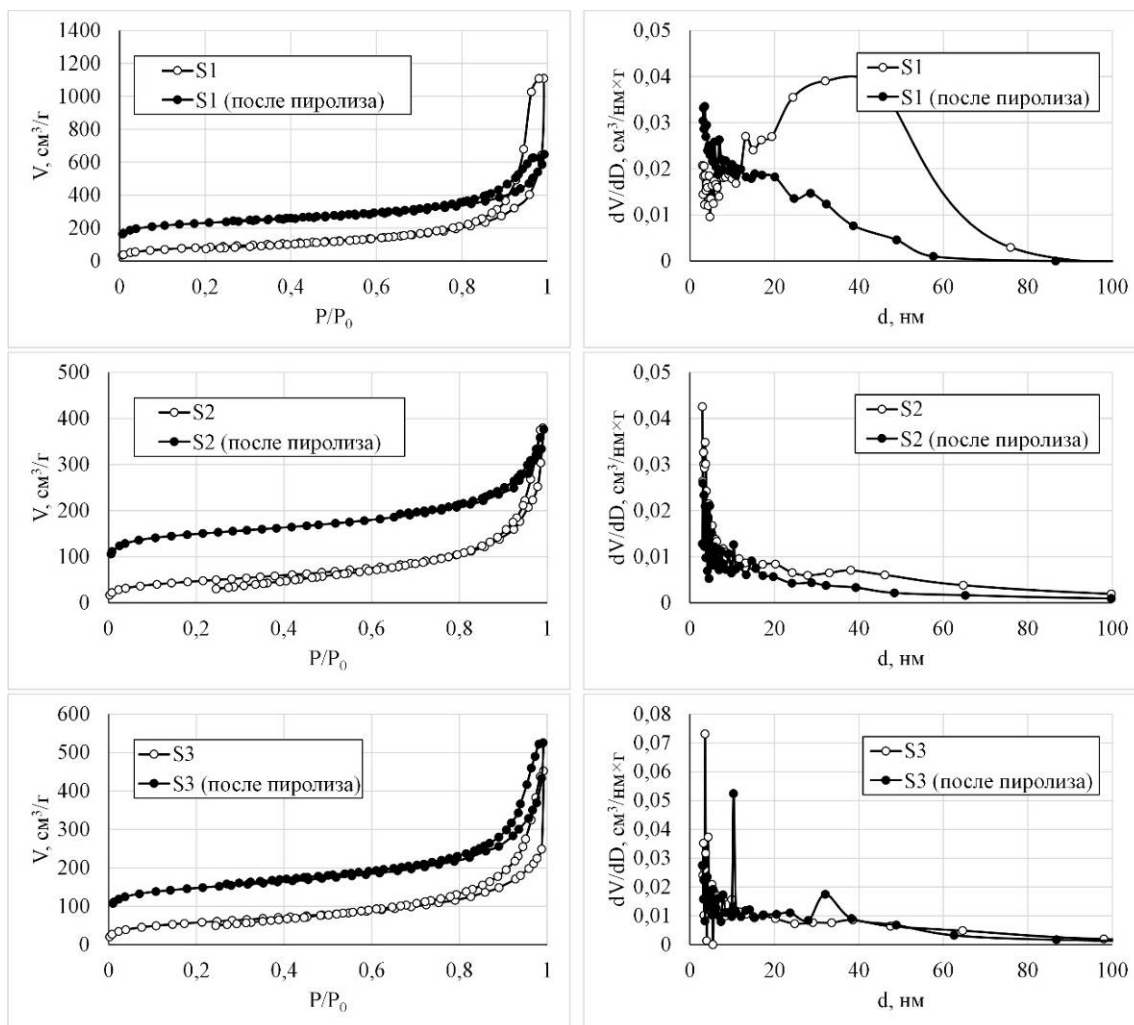


Рисунок 1. Сравнение изотерм сорбции и распределения пор по размерам до и после пиролиза

Использование одностадийного синтеза позволяет получать кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели. Однако на параметры текстуры значительное влияние оказывает соотношение растворителя (ацетона) в реакционной смеси и термическая обработка полученных гелей перед сверхкритической сушкой. Пиролиз кремнийорганических аэрогелей приводит к росту удельной площади поверхности, общего объема пор, объема микропор.

Работа выполнена при финансовом содействии Министерства образования и науки Российской Федерации (грант ID RFMEFI58316X0014).

Статьи из журналов и сборников:

1. Zhanga Y., Niuc Y., Zouc H., Leic Y., Zhengc J., Zhuanga H, Hui S. Characteristics of biomass fast pyrolysis in a wire-mesh reactor, *Fuel*, vol. 200, pp 225–235, 2017.
2. Shena Y., Zhaoa P., Shao Q. Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 188, pp 46–76, 2014.
3. Xingjian Jiao, Tongqi Li, Yumei Li, Zhongwei Zhang, Fuzhi Dai, Zhihai Feng, Oxidation behavior of SiC/glaze-precursor coating on carbon/carbon composites, *Ceramics International*, vol. 43/1, pp 8208–8213, 2017.
4. Barpaga B., LeVan M.D., Functionalization of carbon silica composites with active metal sites for NH₃ and SO₂ adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 221, pp 197–203, 2016.
5. Wang X., Wen Z., Liu Y., Huang L., Wu M., Study on Si–Ti alloy dispersed in a glassy matrix as an anode material for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, vol. 506, pp 317–322, 2010.
6. Zhong R., Yu F., Schutyser W., Liao Y., Clippel F., Peng L., Sels B.F., Acidic Mesostructured Silica-Carbon Nanocomposite Catalysts for Biofuels and Chemicals Synthesis from Sugars in Alcoholic Solutions, *Applied Catalysis B, Environmental* <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.053>, 2017.

УДК 661.11

Макарова И.С., Гордиенко М.Г., Цыганков П.Ю., Конькова Т.В.

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙ-РЕЗОРЦИНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ АДсорбЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПО CO₂**Макарова Ирина Сергеевна**, студент 4 курса факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: makkar1805@gmail.com, Москва, РФ**Гордиенко Мария Геннадьевна**, к.т.н., доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ**Цыганков Павел Юрьевич**, аспирант 2 курса факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ**Конькова Татьяна Владимировна**, к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

В работе получены образцы кремний-резорцинол формальдегидных аэрогелей с различными соотношениями используемых силанов. Отличия в химической структуре полученных образцов показаны методом ИК-спектроскопии. Снижение доли тетраэтоксисилана и увеличение доли аминоэтиламинопропилтриметоксисилана в реакционной смеси приводит к снижению текстурных параметров получаемых кремний-органических аэрогелей. Адсорбцию CO₂ исследовали при 273 К с помощью прибора Nova 3200e (Quantachrome). Было найдено, что образцы М4-1, М4-2, М4-3, М4-4, М4-5 имеют близкие значения сорбционной емкости по CO₂, равные 21.2, 19.2, 17.0, 17.7 и 19.6 см³/г соответственно. Увеличение содержания в реакционной смеси аминоэтиламинопропил-триметоксисилана приводит к увеличению концентрации аминогрупп на внутренней поверхности аэрогеля и, как следствие, увеличению эффекта хемосорбции, что проявляется в увеличении расстояния между адсорбционной и десорбционной ветвями изотерм.

Ключевые слова: кремний-органические аэрогели, сорбция диоксида углерода**PRODUCTION OF SILICON-RESORCINOL-FORMALDEHYDE AEROGELS AND INVESTIGATION OF THEIR CO₂ ADSORPTION CAPACITY**

Makarova I.S., Gordienko M.G., Tsygankov P.Yu., Konkova T.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In the work samples of silica-resorcinol-formaldehyde aerogels with different ratios of used silanes were obtained. Differences in the chemical structure of the obtained samples are shown by IR-spectroscopy. The decrease in the proportion of tetraethoxysilane and the increase in the proportion of aminoethylaminopropyltrimethoxysilane in the reaction mixture cause a decrease in the texture parameters of the resulting silicon-organic aerogels. Adsorption of CO₂ was investigated at 273 K using a Nova 3200e (Quantachrome) device. It was found that samples M4-1, M4-2, M4-3, M4-4, M4-5 have similar CO₂ sorption capacity values: 21.2, 19.2, 17.0, 17.7 and 19.6 cm³/g, respectively. An increase in the content of aminoethylaminopropyltrimethoxysilane in the reaction mixture leads to an increase in the concentration of amino groups on the inner surface of the aerogel and, as a result, to an increase in the chemisorption effect, which is appeared in an increase in the distance between the adsorption and desorption branches of the isotherms.

Keywords: silica-formaldehyde-resorcinol aerogels, CO₂ sorption capacity**Введение**

Проблема удаления CO и CO₂ газов возникает не только при очистке отработанных газов на предприятиях химической отрасли, но и при создании систем жизнеобеспечения в замкнутых системах, например, системы воздухооборота в самолетах или на подводных лодках. Наиболее распространёнными для удаления CO и CO₂ газов являются хемосорбенты, такие как жидкие амины, гидроксид лития, которые не могут быть подвергнуты регенерации.

Среди твердых регенерируемых сорбентов можно отметить цеолиты, сорбция CO₂ на которых происходит за счет взаимодействия катионов щелочных и щелочноземельных металлов с квадруполом молекулы CO₂. Недостатками цеолитов являются то, что высокая адсорбционная

способность проявляется при низких температурах и парциальных давлениях, а также преимущественная сорбция паров воды, если они присутствуют в очищаемых газах [1-4].

Альтернативу жидким аминам и цеолитам могут составить пористые материалы, содержащие аминогруппы. Такие материалы могут быть получены совместным гелированием алкоксисиланов и органических молекул. В данной работе были получены кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели и была исследована их сорбционная емкость по CO₂ при 273 К.

Материалы и методы

В работе в качестве источников кремния использовались тетраэтоксисилан (ТЭОС) и аминоэтиламинопропилтриметоксисилан (АЭАПТМС). Органическая составляющая включала

резорцинол-формальдегидные цепочки. Гель получали следующим образом. В стеклянной емкости растворяют резорцинол в воде. В другой стеклянной емкости растворяют ТЭОС и АЭАПТМС в абсолютном этиловом спирте. Соотношения реагентов, использованные в работе, представлены в таблице 1.

Полученные растворы соединяют и выдерживают 30 мин для гидролиза реагентов. В полученную смесь при перемешивании вводят раствор формальдегида, разливают в емкости требуемой формы и размера, закрывают парафиновой пленкой и фольгой для предотвращения испарения растворителя из реакционной смеси, и оставляют на сутки для гелирования при температуре 60 °С в сухожаровом шкафу. После формирования геля проводят пятикратную промывку образцов ацетоном с целью удаления остатков непрореагировавших веществ и замены растворителя (удаление остатков воды). Для этого образец помещают в ацетон и выдерживают сутки, через сутки сливают растворитель и добавляют свежий и т.д. Сушат кремний-органические гели в среде сверхкритического CO₂ при 120-150 атм и 40 °С в течении 6 ч.

Характеристики пористой структуры рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Удельную поверхность $S_{уд}$ образцов рассчитывали методом БЭТ, сорбционный объем V_s определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995. Средний диаметр мезопор $D_{ме}$ – методом ВЛН по десорбционной ветви изотермы. Перед измерением изотерм проводили активацию образцов при 300 °С и остаточном давлении 10-3 мм рт. ст. в течение 4 ч. Исследования проводили на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева. Адсорбцию CO₂ исследовали при 273 К с помощью прибора Nova 3200e (Quantachrome) в Техническом университете Гамбурга.

Результаты и обсуждение

Полученные образцы представляли собой плотные упругие монолиты от бурого до бледно-розового цвета, с выраженными гидрофобными свойствами. Спектрометрия в ближней инфракрасной области показала отличия в химической структуре полученных образцов (рисунк 1).

Таблица 1. Массы реагентов для получения образцов М4-1, М4-2, М4-3, М4-4, М4-5

Реагенты	М4-1	М4-2	М4-3	М4-4	М4-5
Резорцинол, г	0,55				
Формальдегид в виде 37 % водного раствора, г	0,81				
ТЭОС, г	0,83	0,62	0,42	0,21	0
АЭАПТМС, г	0,22	0,44	0,67	0,89	1,11
Абсолютизированный этиловый спирт, г	13,8				
Вода, г	0,18				

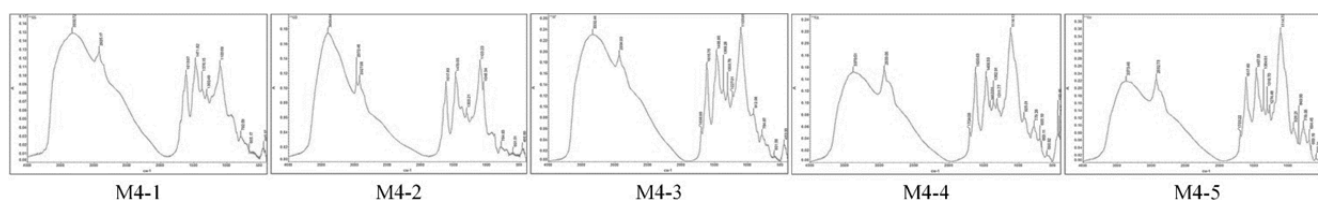


Рисунок 1. ИК-спектры образцов

Пики на спектрах в диапазоне волновых чисел 1035-1110 см⁻¹ соответствуют Si-O-Si связям, причем, с увеличением в реакционной смеси концентрации АЭАПТМС интенсивность данного пика увеличивается, что может свидетельствовать о более равномерном и более полном встраивании силана в полимерную матрицу. Отсутствие выраженного пика при волновых числах 1560-1570 см⁻¹, который соответствует колебаниям –NH₂ связи, служит показателем того, что соединение органической и неорганической составляющей идет через данную связь. Зарождение и проявление пика с увеличением концентрации АЭАПТМС при

волновом числе ~695 см⁻¹ соответствует появлению в образцах Si-C связи. Увеличение интенсивности пика при волновом числе ~2930 см⁻¹ соответствует увеличению в образцах –CH₂– связей, что также связано с увеличением концентрации АЭАПТМС.

Таким образом, спектрометрия в ближней инфракрасной области подтвердила различный состав образцов, что позволяет предположить наличие отличий в текстурных характеристиках образцов из-за различного количества перекрестных связей.

Результаты азотной порометрии приведены в таблице 2. В текстурных характеристиках образцов

имеются значимые различия. Наглядно видно, что с увеличением соотношения АЭАПТМС:ТЕОС происходит снижение площади удельной поверхности, общего объема пор и объема микропор, при том, что средний диаметр пор колеблется около 3,5 нм. Однако, необходимо отметить, что реакционная смесь не содержащая АЭАПТМС в составе не гелируется вследствие больших различий в условиях протекания реакций гидролиза и поликонденсации у полимерной и неорганической составляющих, поэтому введение АЭАПТМС необходимо.

Таблица 2 – Текстуальные характеристики образцов М4-1, М4-2, М4-3, М4-4, М4-5

Образец	$S_{уд}$, m^2/g	V_{s3} , cm^3/g	V_M , cm^3/g	D, нм
М4-1	219	0,678	0,018	2,9
М4-2	161	0,602	0,004	4,1
М4-3	128,6	0,388	0,01	2,96
М4-4	54,9	0,127	0,021	3,8
М4-5	59,7	0,174	0,007	3,0

Полученные значения текстурных характеристик позволяют говорить о постепенном снижении вплоть до полного исчезновения количества макропор, размер которых более 60 нм: такие поры практически отсутствуют в образцах М4-4 и М4-5. Это позволяет предположить, что при большем содержании АЭАПТМС по отношению к ТЭОС в реакционной смеси формируется более упорядоченная структура, которая при меньших количествах АЭАПТМС формируется только в отдельных локальных участках.

На рисунке 2 приведены изотермы сорбции CO_2 образцами.

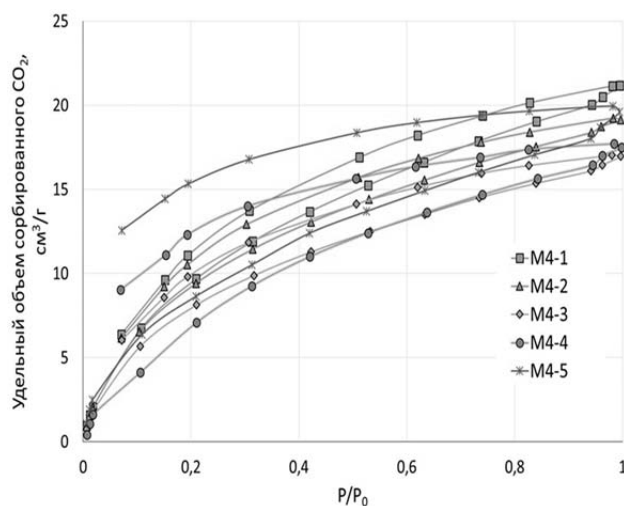


Рисунок 2. Изотермы сорбции CO_2

Было отмечено, что образцы М4-1, М4-2, М4-3, М4-4, М4-5 показали близкие значения сорбционной емкости по CO_2 , равные 21,2, 19,2, 17,0, 17,7 и 19,6 cm^3/g соответственно. Изотермы сорбции демонстрируют различный характер. Отметим, что в соответствии с методикой от образца М4-1 к образцу М4-5 содержание, в реакционной смеси ТЭОС уменьшается, а АЭАПТМС – возрастает, причем в образце М4-5 ТЭОС не входит совсем. Увеличение содержания в реакционной смеси АЭАПТМС приводит к увеличению концентрации аминогрупп на внутренней поверхности аэрогеля и, как следствие, увеличению эффекта хемосорбции, что проявляется в увеличении расстояния между адсорбционной и десорбционной ветвями изотерм.

Из представленных на рисунке 2 наглядно видно, что образцы М4-1 и М4-5 имеют более выраженную разницу между кривыми сорбции и десорбции, отклонение которых происходит за счет проявления эффекта хемосорбции. Таким образом, можно сделать вывод, что образцы М4-1 и М4-5 являются перспективными для дальнейшей разработки с целью получения сорбента для улавливания CO_2 . Однако, в случае М4-1 доминирует физическая сорбция, а в случае М4-5 – хемосорбция.

Работа выполнена при финансовом содействии Министерства образования и науки Российской Федерации (грант ID RFMEFI58316X0014).

Статьи из журналов и сборников:

1. Zhang J., Singh R., Webley P. Micropor. and Mesopor. Materials. 2008. Vol. 111. P. 478.
2. Zakal A., Mayerova J., Kubu M. Topics in Catalysis. 2010. Vol. 53. P. 1361.
3. Siriwardane R.V., Shen M.S., Fisher E.P. Energy and fuels. 2005. Vol. 19. P. 1153.
4. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984.

УДК 661.11

Шиндряев А.В., Кожевников Ю.Ю., Лебедев А.Е., Меньшутин Н.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЕЙ

Шиндряев Андрей Васильевич, студент 4 курса факультета информационных технологий и управления РХТУ имени Д.И. Менделеева, e-mail: andrew95x@mail.ru;

Кожевников Юрий Юрьевич, студент 4 курса факультета информационных технологий и управления РХТУ имени Д.И. Менделеева;

Лебедев Артем Евгеньевич, к.т.н., научный сотрудник международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

Меньшутин Наталья Васильевна, д.т.н., профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов; Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Синтез и исследование свойств высокоэффективных теплоизоляционных материалов являются актуальными задачами в современной науке. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований полученных композиционных материалов на основе аэрогелей диоксида кремния. Рассмотрено влияние структурных характеристик на теплопроводность пористых материалов.

Ключевые слова: аэрогель, теплоизоляция, плотность, теплопроводность, сверхкритическая сушка

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF OBTAINING THERMAL INSULATING MATERIALS BASED ON AEROGELS

Shindriaev A. V., Kozhevnikov Yu. Yu., Lebedev A. E., Menshutina N. V.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Synthesis and study of properties of highly effective thermal insulating materials are actual problems in modern science. The results of experimental studies of obtained composite materials based on silica aerogel are presented in this paper. The effect of structural characteristics on thermal conductivity of porous materials are considered.

Keywords: aerogel, thermal insulation, density, thermal conductivity, supercritical drying.

Аэрогели представляют собой высокопористые материалы, обладающие уникальными физическими свойствами, благодаря которым они привлекают внимание исследователей и ученых, работающих в различных сферах науки и техники. Свойства аэрогелей могут варьироваться в следующих пределах: площадь их удельной поверхности меняется от 500 до 1200 м²/г, пористость достигает 98 %, а плотность лежит в пределах от 0,003 до 0,5 г/см³ [1-4]. Теплопроводность аэрогелей варьируется от 0.005 до 0.1 Вт/(м·К), а коэффициент диэлектрической проницаемости от 1 до 2 [5]. Благодаря таким свойствам аэрогели могут применяться в самых различных областях науки и техники: в фармацевтике, аэрокосмической промышленности, в качестве сорбентов, суперконденсаторов. Но особую ценность данный тип материала представляет в качестве теплоизоляционных материалов.

Сохранение и экономия энергии - важнейшие процессы энергетической стратегии в поддержании и улучшении стандартов и качества жизни [6, 7], сокращении загрязнения окружающей среды, вызванного ископаемыми видами топлива, и контроля социальной экономики. В связи с этим, в наши дни использование теплоизоляционных материалов привлекло большое внимание. Теплоизоляционные материалы снижают

интенсивность теплового потока посредством различных механизмов теплопереноса (теплопроводность, конвекция, излучение) [8]. Потери тепла зависят от типа, формы, механических, физических, тепловых свойств и внутренней структуры материала. Одним из ключевых параметров оценки эффективности теплоизоляционных материалов является коэффициент теплопроводности [9]. Традиционные теплоизоляционные материалы (каменная вата, полистирол, полиуретан и т.д.) имеют коэффициент теплопроводности в диапазоне 0,025-0,04 Вт/(м·К), а материалы на основе аэрогелей могут иметь в несколько раз более низкий коэффициент теплопроводности [10].

В рамках работы получены аэрогели на основе диоксида кремния и исследовано влияние параметров их получения на конечные свойства. Исследованы структурные характеристики, плотность, усадка и теплопроводность полученных образцов.

Процесс получения аэрогелей включает в себя два этапа: получение геля (гелеобразование) и удаление растворителя из его пор, иначе говоря, его сушка. В роли прекурсора, исходного вещества для получения геля, используется тетраэтоксисилан (ТЭОС).

На первом этапе получения аэрогелей для получения гелей был применен двухстадийный «золь-гель» процесс. В ходе данного процесса имеют место реакции гидролиза и конденсации прекурсора, скорость которых управляется катализаторами. На первой стадии процесса в роли катализатора используется кислота, которая увеличивает скорость реакции гидролиза прекурсора и из прекурсора образуется золь. На второй стадии в роли катализатора используется основание, за счет чего увеличивается скорость реакции конденсации, частицы золя связываются через кислородные мостики и образуется гель. В роли кислотного катализатора была использована соляная кислота, основного катализатора – гидроксид аммония. Гель получен в растворе изопропилового спирта.

В ходе процесса использовалось следующее суммарное мольное соотношение ТЭОС : Изопропиловый спирт : H_2O (кислота) : H_2O (основание) = 1,0 : 7,0 : 3,5 : 2,7.

На первом этапе получения аэрогелей закладываются основные свойства получаемого материала. В ходе исследования варьировались следующие параметры:

- концентрация кислотного катализатора (соляной кислоты) 0,1 М и 0,01 М;
- разбавление золя, которое осуществлялось путем добавления дополнительного количества изопропилового спирта в золь.

На второй стадии получения гелей гелеобразование проводилось путем добавления 0,5 М раствора NH_4OH . После добавления основания реакционная смесь подвергалась перемешиванию в течение 3 мин, затем разливалась по формам. Образование гелей происходило в течение 1 часа. Гель выдерживался в формах в течение 24 часов для завершения всех химических реакции, после чего он однократно отмывался от непрореагировавших соединений изопропиловым спиртом.

Завершающий этап процесса получения аэрогелей – сверхкритическая сушка. Суть данного процесса заключается в замещении растворителя (изопропилового спирта) внутри пор геля на сверхкритический диоксид углерода. Для этого была использована экспериментальная установка сверхкритической сушки. Параметры процесса: давление 120 атм, температура 40°C, расход

диоксида углерода 100 н.л/ч, время процесса 6 – 8 часов.

Были проведены следующие аналитические исследования: усадка, плотность, теплопроводность, сканирующая электронная микроскопия.

Усадка образцов оценивалась путем измерения линейных размеров образцов до сушки и после нее. Плотность рассчитывалась на основании измерения массы и объема аэрогелей. Коэффициент теплопроводности материалов измерялся прибором ИТП-МГ4 «100».

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) была проведена при использовании сканирующего (растрового) электронного микроскопа «JSM 6510 LV SSD X-MAX». Данные исследования проводились в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Для примера на рисунке 1 приведены фотографии СЭМ полученных образцов аэрогелей с разбавлением золя в 1,4 раза и концентрацией кислотного катализатора 0,01 М.

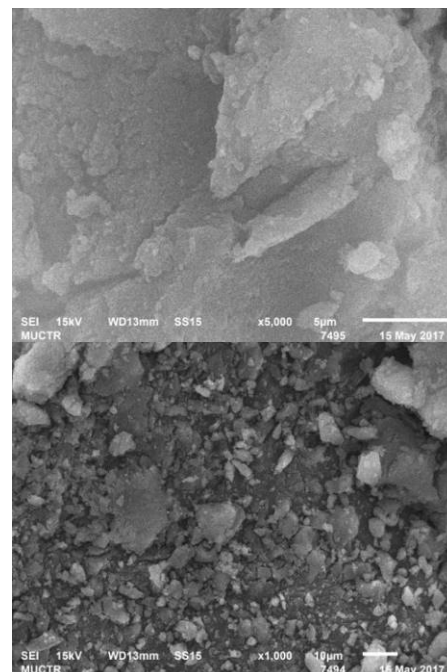


Рис.1. Фотографии СЭМ аэрогеля

Результаты, полученные в ходе экспериментального исследования при разном разбавлении золя и различной концентрации кислотного катализатора, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства полученных аэрогелей

№	Разбавление, раз	Концентрация HCl, М	Усадка, %	Плотность, г/см ³	Теплопроводность, Вт/(м·К)
1	1,2	0,1	13,12	0,093	0,018
2	1,3	0,1	9,33	0,104	0,019
3	1,4	0,1	10	0,074	0,023
4	1,5	0,1	14,3	0,087	0,018
5	1,2	0,01	10,55	0,090	0,018
6	1,3	0,01	7,67	0,061	0,020
7	1,4	0,01	11,75	0,083	0,015
8	1,5	0,01	8,19	0,072	0,016

Стоит отметить, что плотность образцов неоднозначно зависит от разбавления золя. В большей степени это связано с усадкой аэрогелей, которая, в свою очередь, зависит от проведения процесса сверхкритической сушки. Но в рамках данной работы была поставлена задача выявить влияние структурных характеристик на теплопроводность пористых материалов. Для оценки влияния плотности образцов на теплопроводность материалов на рис. 2 представлена полученная экспериментальная зависимость.

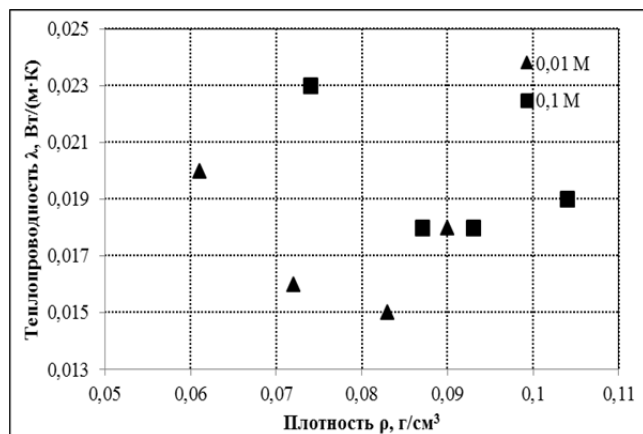


Рис. 2. График зависимости теплопроводности аэрогелей от их плотности при различных концентрациях кислотного катализатора

Из графика следует, что зависимость теплопроводности аэрогелей от их плотности имеет нелинейный характер. Для каждой из зависимостей присутствует ярко выраженный минимум. Причем видно, что с увеличением концентрации кислотного катализатора данный минимум смещается в сторону увеличения плотности. Кроме того, с увеличением этой концентрации в целом происходит увеличение коэффициента теплопроводности. По полученным результатам можно сделать вывод, что для получения минимального значения коэффициента теплопроводности, необходимая плотность аэрогеля должна находиться в пределах 0,08-0,085 г/см³, а концентрация соляной кислоты 0,01 М.

Таким образом, были аэрогели на основе аэрогелей диоксида кремния и исследованы их свойства при различных параметрах процесса.

Данные материалы в дальнейшем могут быть использованы для создания композиционных теплоизоляционных материалов.

Список литературы

1. Смирнов Б. М. Аэрогели // Успехи физических наук. – 1987. – Т. 152. – С. 133 – 157.
2. Pierre A. C., Pajonk G. M. Chemistry of aerogels and their applications // Chemical Reviews. – 2002. – Т. 102, № 11. – P. 4243-4265.
3. Maleki H., Duraes L., Portugal A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. – V. 385. – P. 55-74.
4. Guo H. Q., Nguyen B. N., McCorkle L. S., Shonkwiler B., Meador M. A. B. Elastic low density aerogels derived from bis[3-(triethoxysilyl)propyl]disulfide, tetramethylorthosilicate and inyltrimethoxysilane via a two-step process // Journal of Materials Chemistry. – 2009. – V. 19, №47. – P. 9054-9062.
5. Boday D. J., Keng P. Y., Muriithi B., Pyun J., Loy D. A. Mechanically reinforced silica aerogel nanocomposites via surface initiated atom transfer radical polymerizations // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – V. 20, № 33. – P. 6863-6865.
6. L. Huang, Feasibility Study of Using Silica Aerogel as Insulation for Buildings (Master of Science thesis) KTH School of Industrial Engineering and Management, Stockholm, Sweden, 2012.
7. BahadoriAlireza, Thermal Insulation Handbook for the Oil, Gas, and Petrochemical Industries, School of Environment, Science & Engineering, Southern Cross University, Lismore, NSW, Australia, 2014
8. Ayugi Gertrude, Thermal Properties of Selected Materials for Thermal Insulation Available in Uganda (PhD diss.) Makerere University, 2011.
9. A. Abdou, I. Budaiwi, The variation of thermal conductivity of fibrous insulation materials under different levels of moisture content, Constr. Build. Mater. 43 (2013) 533–544.
10. Fernando Pacheco-Torgal, Maria Vittoria Diamanti, Ali Nazari, C. Goran-Granqvist (Eds.), Nanotechnology in Eco-efficient Construction: Materials, Processes and Applications, Elsevier, 2013.

УДК 628.161.2

Винокурова О.В., Зайцева Я.В., Кутафина Ю.О., Почиталкина И.А.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ НА ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ**Винокурова Ольга Владимировна**, аспирантка кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Зайцева Яна Владимировна**, бакалавр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Кутафина Юлия Олеговна**, бакалавр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Почиталкина Ирина Александровна**, доцент кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: pochitalkina@list.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Исследованы текстурные характеристики представительного образца полпинского фосфорита после фракционного разделения. Показано, что все монофракции, выделенные из полидисперсного образца относятся к мезопористым объектам, с преобладанием пор диаметром 8-15 нм, удельная площадь поверхности монофракций в среднем составляет $12 \pm 0.72 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $0,0214 \pm 0,00128 \text{ см}^3/\text{г}$.

Ключевые слова: фосфорит, кислотное разложение, текстурные характеристики, изотерма адсорбции, метод БЭТ.

INFLUENCE OF ACID EXTRACTION ON TEXTURAL CHARACTERISTICS OF PHOSPHATE RAW MATERIAL

Vinokurova O.V., Zaytseva Y.V., Kutafina J.O., Pochitalkina I.A..

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Textural characteristics of a representative sample of the Polpinsky's phosphorite after fractional separation have been investigated. It is shown that all the monofractions isolated from a polydisperse sample belong to mesoporous objects with a predominance of pores 8-15 nm in diameter, the specific surface area of the monofraction is on average $12 \pm 0.72 \text{ m}^2/\text{g}$, the pore volume $0,0214 \pm 0,00128 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Keywords: phosphorite, acid decomposition, textural-structural characteristics, adsorption isotherm, method BET.

Обеспечение продовольственной безопасности страны является неперенным условием рыночной экономики. Увеличения урожайности сельскохозяйственных культур достигается за счет применения удобрений и восстановления минерального состава почв. В связи с тем, что фосфор, наряду с азотом и калием, является одним из основных жизненно важных элементов для развития и роста растений, необходимо наращивать выпуск фосфорсодержащих удобрений. В этом аспекте расширение фосфатно-сырьевой базы РФ является актуальной задачей, которую можно решить путем вовлечения в переработку широко распространенных бедных фосфоритов. Рентабельность добычи и переработки минерального сырья в значительной степени зависит от их

структурно-текстурных особенностей, изучению которых посвящена настоящая работа.

Объектом исследования являлся полпинский фосфорит. По данным рентгеновского анализа руда включает четыре основных минерала: гидроксикарбонатапатит, альфа-кварц, монтмориллонит, бонштедтит (табл.1).

Согласно результатам химического анализа содержание в образце целевого компонента (P_2O_5) составляет 15,3 %; SiO_2 - 32,9% (табл.2).

Фосфорит имеет полидисперсный состав с размером частиц от 0,071 до 2 мм. Методом ситового анализа из образца полпинского фосфорита выделено 8 монофракций (табл.3), которые в дальнейшем, подверглись кислотной переработке.

Таблица 1. Минералогический состав фосфорита Полпинского месторождения

Минерал	Химическая формула	Содержание, масс. %
Гидроксикарбонатапатит	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$	55,7
Монтмориллонит	$(\text{Na})(\text{Fe}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	7,2
Бонштедтит	$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$	4,6
Альфа-кварц	$\alpha\text{-SiO}_2$	32,5

Таблица 2. Усредненный химический состав фосфорита Полпинского месторождения

P_2O_5 , %	CaO , %	MgO , %	Fe_2O_3 , %	Al_2O_3 , %	F, %	Cl, %	Sr, %	CO_2 , %	$\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$	н. о. / SiO_2 , %
15,3	27,4	0,23	2,97	0,0	0,008	0,001	0,00	5,00	1,79	32,9

Таблица 3. Фракционный состав образца

Размер частиц, мм	2.00-1.00	1.00-0.5	0.5-0.355	0.355-0.315	0.315-0.18	0.18-0.09	0.09-0.071	<0.071
№	1	2	3	4	5	6	7	8

Каждую выделенную фракцию разлагали азотной кислотой при температуре 20°C до достижения коэффициента разложения 99,7%, определяемого по отношению содержания фосфора в водорастворимой и общей формах. Полученную суспензию разделяли методом фильтрования, нерастворимый осадок сушили до постоянной массы при $t = 105^{\circ}\text{C}$, а затем направляли на анализ.

Текстульные характеристики 8 выделенных фракций до и после кислотного разложения определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Sorbi-MS («Мета», Новосибирск). Значения удельной площади поверхности образцов ($S_{уд}$), общего объема пор ($V_{п}$), а также распределение пор по размерам рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 K (рис. 1). Перед проведением измерений образцы подвергались термотренировке, которая реализуется с помощью нагревания заданной навески образца в токе инертного газа.

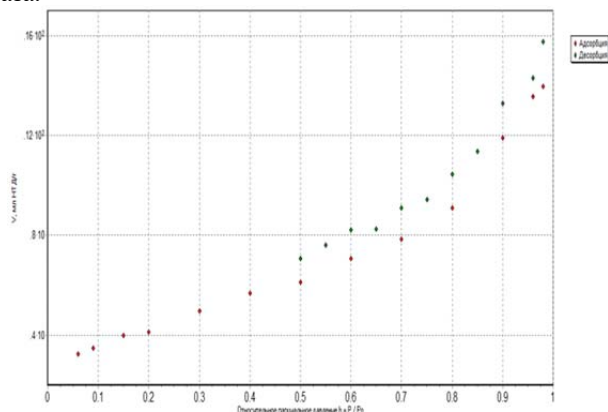


Рис.1. Изотерма адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К.

Изотермы адсорбции-десорбции восьми выделенных монофракций идентичны и характеризуются наличием петли капиллярно-конденсационного гистерезиса, все они относятся к IV типу по классификации Брунауэра-Деминга-Теллера. Удельную площадь поверхности ($S_{уд}$) образцов рассчитывали методом БЭТ (рис.2).

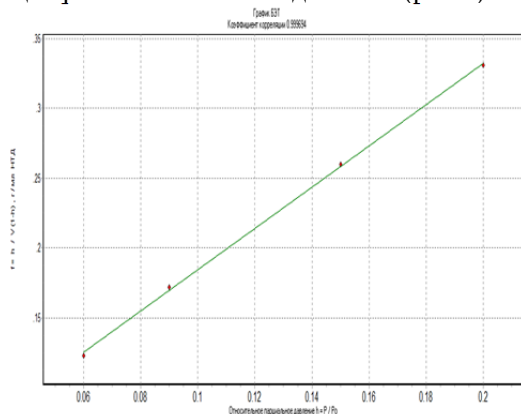


Рис.2. Линейный участок изотермы адсорбции азота (метод БЭТ)

Усредненное значение удельной площади поверхности Суд выделенных монофракций исходного полпинского фосфорита составляло 12 м²/г, после кислотной экстракции - 15 м²/г. Распределение пор по размерам до и после кислотного разложения образца представлено на рисунках 3 и 4.

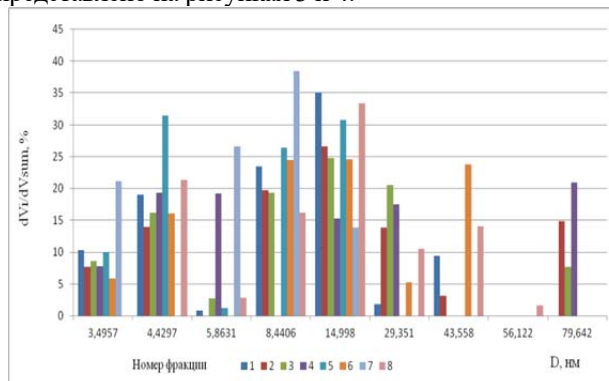


Рис.3. Распределение пор по размерам до кислотного разложения

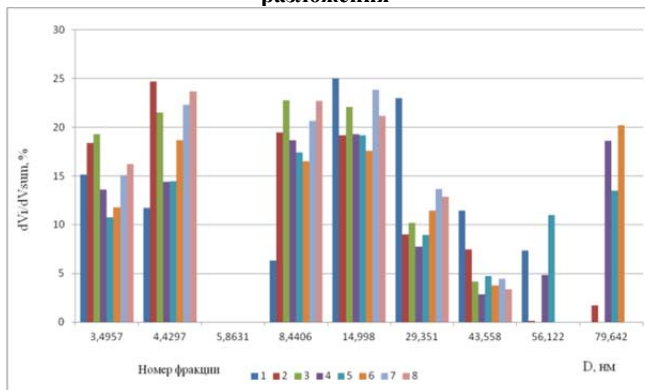


Рис.4. Распределение пор по размерам после кислотного разложения

Установлено, что все исследуемые образцы относятся к мезопористым объектам, в которых преобладают поры с диаметром 8-15 нм, $V_{п}$ до разложения составляет 0,0214 см³/г, после кислотного разложения - 0,0279 см³/г. Показано, что удельная площадь поверхности выделенных монофракций после кислотного разложения фосфорита увеличилась в среднем на 20%, что объясняется экстракцией целевого компонента и растворимых примесей.

Литература

1. Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Киселев В.Г., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б. // Химическая промышленность сегодня. 2012, №4. С. 5–8.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельные поверхности, пористость. М.: Мир, 1970. 407 с.
3. Фомкин А.А. Адсорбция в микропорах, Наука, Москва, 1983. с. 98
4. Адамова Л.В., Сафронов А.П. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем // Учебное пособие. Екатеринбург, 2008. 62 с.
5. Т.М. Рошина. Адсорбционные явления и поверхность. – Соросовский образовательный журнал, 1998, №2, с. 89-94.

УДК 661.152.3

Николаева Н.В., Соколов В.В., Почиталкина И.А.

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ В МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЯХ ПРИ БЕСТАРНОМ ХРАНЕНИИ И ТРАНСПОРТИРОВКЕ

Николаева Наталья Владимировна, аспирантка кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Соколов Валерий Васильевич, к.т.н., начальник отдела качества и стандартизации, АО «НИУИФ», e-mail: VVSokolov1@phosagro.ru.

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я.В.Самойлова (АО «НИУИФ»)), Череповец, Россия

162622, г. Череповец, Северное шоссе, д.75.

Почиталкина Ирина Александровна, к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Проведены исследования по изучению влияния параметров окружающей среды и условий перевозки на физико-химические свойства минеральных удобрений. В качестве контролируемого параметра была выбрана относительная влажность воздуха в межгранульном пространстве и подобрано оборудование для ее контроля и регистрации при транспортировке.

Ключевые слова: изотерма сорбции, влажность минеральных удобрений, методы контроля и качества минеральных удобрений

CONTROL OF MOISTURE CONTENT IN MINERAL FERTILIZERS DURING BULK STORAGE AND TRANSPORT

Nikolaeva N.V., Sokolov V.V., Pochitalkina I.A.

Joint-stock company "Scientifically-research Institute on fertilizers and insectofungicides named after Professor Y. V. Samoilov (JSC "NIUIF"), Cherepovets, Russia

The conducted research on studying of influence of environmental parameters and transport conditions on the physico-chemical properties of mineral fertilizers. As a controlled parameter was selected relative humidity of the air in the interstitial space and selected the equipment for its control and registration during transport.

Key words: sorption isotherm, moisture content of fertilizers, methods of control and quality of fertilizers

В настоящее время проблема обеспечения сохранности гранулированных минеральных удобрений при их хранении, перевалке и транспортировке является одной из основных для производителей минеральных удобрений. Это связано с увеличением объемов доставки удобрений навалом, что привело к ужесточению требований, предъявляемых к физико-химическим показателям качества - слеживаемости, прочности и пылимости минеральных удобрений, способности поглощения влаги из воздуха.

Основной проблемой, с которой сталкиваются на практике при хранении удобрений навалом и транспортировке являются резкие перепады температуры и влажности окружающего воздуха, осадки в виде дождя и снега при погрузочно-разгрузочных работах, попадание заборной воды при транспортировке речным и морским транспортом. Все эти факторы указывают на необходимость контроля и регистрации температуры и влажности удобрений, на всех этапах перевозки и хранения.

Одним из методов такого контроля качества перевозки является регистрация влажности и температуры воздуха в межгранульном пространстве [1]. Но для того чтобы использовать эту информацию необходимо знать изотермы сорбции влаги в рабочем диапазоне температур для различных марок удобрений.

В литературе имеются данные по изотерме сорбции влаги для порошкообразного диаммонийфосфата и гранулированного моноаммонийфосфата в неравновесных условиях охлаждения продукта, поэтому применять их на практике для нашего случая невозможно.

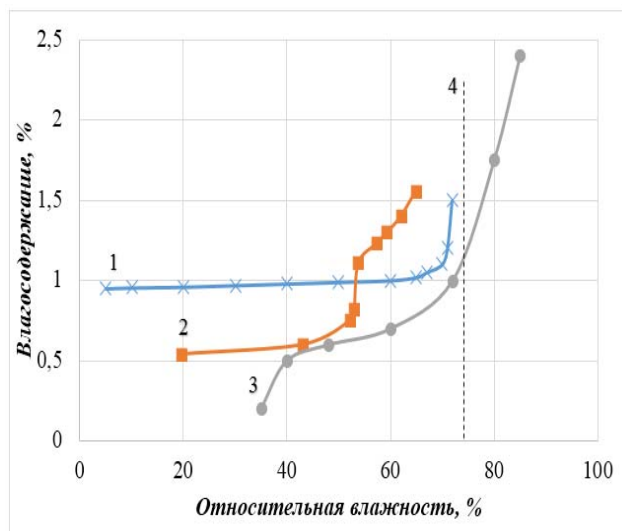


Рис.1. Изотермы сорбции фосфатов аммония:

- 1 – порошка диаммонийфосфата при $t=25^{\circ}\text{C}$ [2]; 2 – гранул диаммонийфосфата при $t=40^{\circ}\text{C}$; 3 – гранул моноаммонийфосфата при $t=40^{\circ}\text{C}$ [3]; 4 – гигроскопическая точка аммофоса по Пестову.

Нами была предпринята попытка получить изотерму сорбции (рис.1, зависимость 2) для промышленного образца диаммонийфосфата при $t=40^{\circ}\text{C}$. Для этого, посредством увлажнения исходного продукта были получены образцы удобрения с разным влагосодержанием. Для определения давления паров воды над исследуемым продуктом использовали гигрометр с функцией анализа активности воды Rotronic HW4.

Навеску анализируемого продукта 25-30 г помещали в контейнер, а затем в измерительную камеру, герметично закрываемую корпусом датчика.

Полученную изотерму 2 (рис.1) сложно применить на практике, так как она не корректно описывает имеющуюся зависимость давления паров воды от влажности гранул. Мы полагаем, что это связано с неравномерностью распределения влаги между периферией и центром гранул при увлажнении пробы, а также большой погрешностью методики определения влажности. Тем не менее, работы по совершенствованию методики определения изотерм сорбции удобрений будут продолжены.

Для регистрации температуры и относительной влажности в межгранульном пространстве были выбраны датчики (логгеры), которые регистрируют условия окружающей среды и ведут запись на собственный носитель. Защиту логгера от механических воздействий и пыли обеспечивал пластиковый контейнер с нейлоновой сеткой (ячейка 200 мкм).

С помощью данного прибора исследовали динамику изменения относительной влажности в межгранульном пространстве при условии увлажнения массы удобрения водой извне (имитация попадания забортной воды в лабораторных условиях).

Логгер погружали в открытый контейнер объемом 20 л с NPK-удобрением и порциями по 100 мл добавляли воду. За время проведения эксперимента (в помещении в течении 10 суток) относительная влажность в межгранульном пространстве при стабильной температуре 20°C выросла с 52% до 58%. Перераспределение влаги происходит в течении 10 часов.

Далее были проведены исследования изменения физико-химических и структурных характеристик гранул после хранения продукта насыпью на открытом воздухе под навесом в течении 45 суток. Контейнер объемом 20 л был заполнен промышленным образцом NPK-удобрения марки 16-16-8. В контейнер были помещены логгеры, расположенными на разной глубине. Контейнер находился в течении 45 суток на открытом воздухе под навесом. Относительная влажность и температура в межгранульном пространстве непрерывно регистрировались на протяжении всего опыта. Температура окружающей среды на протяжении всего испытания менялась от -5 до 20°C , а относительная влажность воздуха от 20 до 100%.

Результаты этих экспериментов подтвердили наши предположения о том, что по изменениям активности воды в межгранульном пространстве можно судить об условиях перевозки минеральных удобрений навалом.

После проведения эксперимента при хранении удобрения на открытом воздухе были исследованы физико-химические показатели образца, подвергнувшегося испытаниям. Визуальный анализ показал, что верхний слой удобрений изменил цвет с бежевого на светло-серый, на поверхности сформировалась рыхлая, легко разрушаемая при прикосновении корка толщиной 25-30 мм.

Структура и химический состав на поверхности сколов гранул, отобранных из верхнего слоя, и исходного образца исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп ТМ 3030 фирмы Hitachi).

На микрофотографиях при картировании распределения химических элементов хорошо видна зона перекристаллизации по краям гранул. Глубина зоны перекристаллизации составляет 500-700 мкм. Границы кристаллов KCl размыты, при этом, в ряде случаев, распределение при картировании калия и хлора не совпадает, что говорит о перекристаллизации с образованием новых фаз.

Ранее с помощью неразрушающих методов анализа (рентгеновская микротомография, сканирующая электронная микроскопия) было также показано [4], что реакции обмена в твердой фазе протекают в незначительной степени. Однако, при увлажнении продукта происходит частичное растворение кристаллов KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и степень протекания конверсионных реакций значительно возрастает. В наружном слое зоны перекристаллизации гранул отмечается высокое содержание хлора, в то время как калий распределен по сколу достаточно равномерно – это позволяет

предположить протекание обменной реакции с образованием NH_4Cl на поверхности гранул.

Исследование гранул из слоя на глубине 50 мм от поверхности показало лишь частичную перекристаллизацию с появлением незначительного диффузионного «ореола» вокруг мелких кристаллов хлористого калия, прилегающих к поверхности гранулы. При обследовании гранул из более глубоких слоев эффекта перекристаллизации обнаружено не было.

Несмотря на то, что влагосодержание образца в разных слоях значительно не отличается, статическая прочность гранул из верхнего и прилегающего к нему слоя снизилась по сравнению с исходным образцом в 2 раза. Поверхность гранул верхнего слоя стала более рыхлой. Процессы перекристаллизации, как видно, ухудшают физико-механические характеристики продукта. Из полученных нами данных можно сделать вывод, что «активное» проникновение влаги в образец при его увлажнении/подсушивании атмосферным воздухом, вероятно, не превышает 80 мм. Таким образом, верхний слой удобрения служит своего рода защитной преградой, которая не дает проникать влаге глубоко внутрь массы удобрения.

На основании проведенных лабораторных экспериментов была выбрана глубина и место расположения датчика в массиве удобрения. Для практической оценки работы логгера также был проведен натурный эксперимент при транспортировке удобрений в зерновозах по маршруту Череповец-Мурманск. По результатам проведенных испытаний, показано, что резких перепадов температуры и относительной влажности в межгранульном пространстве не происходило. Запланированы натурные испытания при перевозке минеральных удобрений речным транспортом.

Выводы:

1. Обоснован выбор оригинального метода и подобрано оборудование для контроля условий перевозки удобрений;

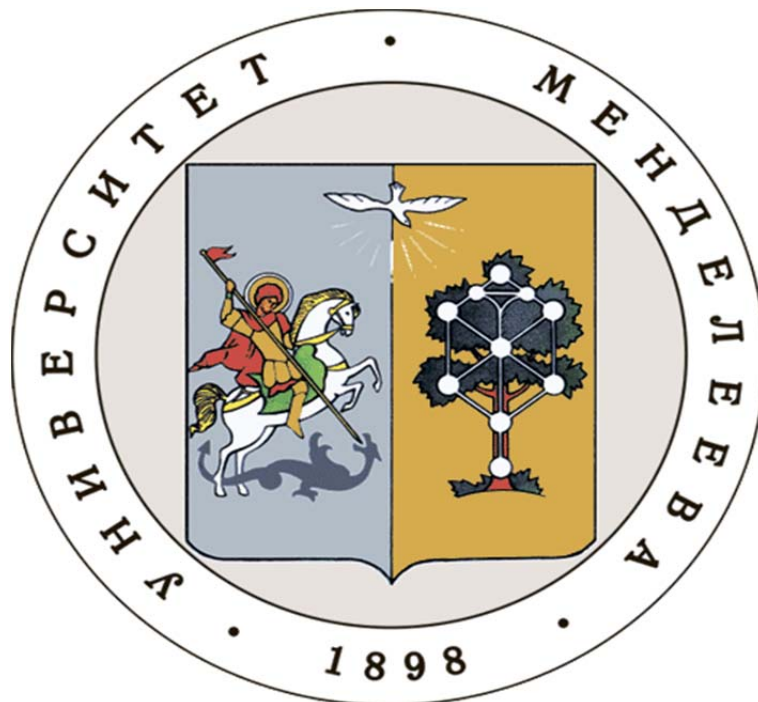
2. Впервые показана динамика перераспределения влаги в массе удобрений в лабораторных и реальных условиях. Показано, что данный метод контроля, основанный на регистрации влажности и температуры воздуха в межгранульном пространстве, позволяет фиксировать влияние внешних условий (параметры окружающего воздуха, осадки в виде дождя и снега при погрузке-разгрузке или попадание заборной воды и т.п.) на качество перевозимого продукта;

3. На сегодняшний день показано, что необходимо усовершенствовать методику определения изотерм сорбции для гранулированных минеральных удобрений.

Список литературы

1. Андриянова Е.А., Соколов В.В., Грибков А.Б., Петропавловский И.А. Зависимость слеживаемости минеральных удобрений от условий хранения // Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты: сб. статей. – Москва, 2015. – С.32-41.
2. Норов А.М. Разработка технологии диаммонийфосфата из неконцентрированной экстракционной фосфорной кислоты с использованием барабанного гранулятора-сушилки : дис....канд. техн. наук. – М., 2014. – С.70.
3. Терещенков В.В. Разработка оптимального процесса охлаждения фосфорсодержащих минеральных удобрений в аппаратах с псевдоожиженным слоем: дис....канд. техн. наук. – М., 1983. – С. 84.
4. Кочетова И.М., Соколов В.В. и др. Особенности определения фазового состава комплексных минеральных удобрений с применением неразрушающих методов анализа – микротомографии и электронной микроскопии. //Химическая промышленность сегодня. – 2016. – №10. – С.11-17.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



**Федерального государственного
учреждения культуры "Политехнический
музей"**



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXI

№ 6 (187) 2017

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9