

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVI

№ 4

Москва
2022

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 XXXVI,
У78 № 4 (253). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 120 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2022», XXXVI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2022», 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

Аистова А.А., Касьянов В.К., Конькова Т.В., Буракова Е.А. СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.....	8
Андреева М.Ю., Стрекалов П.В., Маякова М.Н., Петрова О.Б. ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ PbF₂-YF₃ С (8-ОКСИХИНОЛЯТОМ) ЛИТИЯ ЖИДКОФАЗНЫМ МЕТОДОМ	11
Бакаева А.В., Бутенков Д.А., Рунина К.И., Петрова О.Б. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСОФТОРИДНЫХ БОРАТНЫХ СВИНЦОВЫХ СТЕКОЛ, СОЛЕГИРОВАННЫХ ЭРБИЕМ И ЛЮТЕЦИЕМ	15
Блинова А.Д., Артеменко А.А., Конькова Т.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНОЙ ФАЗЕ.....	19
Данилов В.П., Стрекалов П.В., Маякова М.Н., Петрова О.Б. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ ZrO₂-Sc₂O₃.....	22
Дьяконов В.А., Нефедова Н.В., Араканцева Д.Ю., Морозов А.Н. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	25
Золотарев Д.Ю., Морозов А.Н. ГАЗОФАЗНЫЙ МЕТОД ДОПИРОВАНИЯ НАНОТРУБОК ДИОКСИДА ТИТАНА МЕДЬЮ	28
Иванова А.В., Чечерина А.Ю., Стоянова А.Д. ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОТАЦИОННОГО МЕТОДА ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ МАРГАНЦА	30
Ковалева В.В., Казьмина К.В., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ БОР-СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ С 8-ОКСИХИНОЛИНОМ В РАСТВОРАХ.....	33

Коваленко А.Э., Почиталкина И.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ АНТИСКАЛАНТОВ37

Костанов И.М., Сибирякова И.Б., Почиталкина И.А., Кондаков Д.Ф.

ВЛИЯНИЕ СТАДИИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА КАЧЕСТВО МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА, ПОЛУЧАЕМОГО ИЗ БЕДНОГО ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ, ПО РЕЦИРКУЛЯЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ40

Кошелева А.В., Гайдукова А.М., Стоянова А.Д.

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III).....43

Лихошерст А. Е., Почиталкина И. А., Филенко И.А.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ46

Мазурок Г.В., Почиталкина И.А.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ГРАНУЛИРОВАНИЯ НИТРАТА АММОНИЯ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ.....49

Огнева А.М., Фидченко М.М., Алехина М.Б.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ИОНАМИ Fe(II) УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОЙ ГЛИНЫ И ШИННОЙ КРОШКИ51

Перунова Е.Ю., Морозов А.Н., Крюков А.Ю.

ПРОЗРАЧНЫЕ ТОКОПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.....53

Попкова Л.В., Секачева А.Ю., Рунина К.И., Петрова О.Б.

ПОЛУЧЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ И ПЛЕНОК.....55

Пытченко А.А., Ковалёва В.В., Казьмина К.В., Власова Т.С., Барканов А.Д., Зыкова М.П., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ БОРСОДЕРЖАЩЕГО ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОГО ЛЮМИНОФОРА59

Савенко Л.М., Ефимочкина А.В., Степанова И.В.

ВЛИЯНИЕ СМЕШАННОГО ОКСИДА ПРАЗЕОДИМА (Pr₆O₁₁) НА СВОЙСТВА ВИСМУТГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ.....62

Савенко Л.М., Жегучева Ю.В., Степанова И.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВИСМУТГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ, СОЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЭРБИЯ/ИТТЕРБИЯ.....65

Сейткасымова А.А., Холмирзоев М.С., Конькова Т.В., Власова Т.Г.

АКТИВАЦИЯ КРАСНОГО ШЛАМА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ.....68

Серкина К.С., Трофимова А.А., Волкова Д.В., Степанова И.В. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ВИСМУТГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАТРИЕМ	71
Сибирякова И.Б., Костанов И.М., Почиталкина И.А., Кондаков Д.Ф. АНАЛИЗ РЕЦИКЛИНГА МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА	74
Симакина Е.А., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В., Морозов А.Н., Клеусов Б.С. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИИ Ce-Sn-O И Ce-Sn-Zr-O ДЛЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ СО	77
Сластухина А.М., Бутенков Д.А., Рунина К.И., Петрова О.Б. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСОХЛОРИДНЫХ СВИНЦОВЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ НЕОДИМОМ	80
Тхан Зо Хтай., Хейн Тху Аунг., Канделаки Г.И., Конькова Т.В. ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННУЮ ОЧИСТКУ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА, АЛЮМИНИЯ И ХРОМА	83
Тхант Зин Пью, Морозов А.Н., Васильев А.С. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АЗОРУБИНА	86
Хан Хту Аунг, Дудолоадов А.О., Волков В.Л., Алехина М.Б., Иванов А.Г. ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ АРГОНА ПРИ АДСОРБЦИОННОМ РАЗДЕЛЕНИИ ВОЗДУХА	88
Шелухина Д.Н., Бутенков Д.А., Рунина К.И., Петрова О.Б. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРА НА ПОГЛОЩЕНИЕ В ОКСОХЛОРИДНЫХ СВИНЦОВЫХ БОРАТНЫХ СТЕКЛАХ	91

Химическая технология электрохимических производств

Баркова А.Т., Попов А.Н. ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И МИКРОТВЕРДОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ	95
Беспрозванная Р., Горончаровская И.В., Евсеев А.К., Царькова Т.Г., Крюков А.Ю., Шабанов А.К. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТА В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ	97
Ворошилин Я.С., Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Голубина Е.Н. ПОЛЯРИЗАЦИЯ МОЛИБДЕНОВОГО КАТОДА В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И КАЛЬЦИЯ	100
Липовая А.С., Евсеев А.К., Горончаровская И.В., Царькова Т.Г., Шабанов А.К. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИКАЦИНА В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ	104

Ньеин Чан Мое, Абакумов М.В., Исаев М.К., Колесников А.В.

**ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ДОБАВОК НА МОРФОЛОГИЮ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДИОКСИДА СВИНЦА.....107**

Похвалитова А.А., Гайдукова А.М., Стоянова А.Д.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ
ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД.....110**

Строилов А.М., Гайдукова А.М.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ СПЛАВА
АЛЮМИНИЯ Д16 ПОСЛЕ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
ПОЛИРОВАНИЯ113**

Хейн Тху Аунг, Тхан З. Х., Аунг П., Конькова Т.В.

**РОЛЬ ПРИРОДЫ ПАВ И ЭЛЕКТРОЛИТА В ПРОЦЕССЕ
ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЕ СМЕСИ ГИДРОКСИДОВ
МЕТАЛЛОВ.....116**

Химическая технология неорганических веществ

УДК 628.3

Аистова А.А., Касьянов В.К., Конькова Т.В., Буракова Е.А.

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Аистова Алена Александровна – магистрантка 1-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; aistova_alena_aleksandrovna@muctr.ru

Касьянов Виталий Константинович – аспирант 2-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; Kassyanov@yandex.ru

Конькова Татьяна Владимировна – доктор технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; kontat@list.ru

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Буракова Елена Анатольевна – кандидат технических наук, доцент кафедры техники и технологии нанопродуктов, elenburakova@yandex.ru.

²Тамбовский государственный технологический университет, 392000, Тамбов, ул. Советская, д. 106/5

В статье рассмотрен синтез катализатора на основе углеродных нанотрубок и монтмориллонита Таганского месторождения (Республика Казахстан) с содержанием монтмориллонита 90–95% (Т). Также была исследована каталитическая активность синтезированного катализатора и проведено сравнение каталитической активности по сравнению с чистым монтмориллонитом. Степень очистки от органического красителя кармуазина в присутствии синтезированного катализатора составила 97%, а в присутствии глины 96%.

Ключевые слова: монтмориллонит, углеродные нанотрубки, процесс Фентона, кармуазин.

SYNTHESIS OF A CATALYST FOR WASTEWATER TREATMENT FROM DYES BASED ON MONTMORILLONITE AND CARBON NANOTUBES

Aistova A.A., Kasyanov V.K., Konkova T.V., Burakova E.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation
125480, Moscow, st. Geroev Panfilovtsev, 20

Tambov State Technological University, 392000, Tambov, Sovetskaya str., 106/5

The article considers the synthesis of a catalyst based on carbon nanotubes and montmorillonite from the Taganskoye deposit (Republic of Kazakhstan) with a montmorillonite content of 90–95% (T). The catalytic activity of the synthesized catalyst was also studied and the catalytic activity was compared with that of pure montmorillonite. The degree of purification from the organic dye carmoisine in the presence of the synthesized catalyst was 96.56%, and in the presence of clay 96.37%.

Key words: montmorillonite, carbon nanotubes, Fenton process.

Введение

Многие промышленные процессы образуют большое количество сточных вод, содержащих различные загрязнители органической и неорганической природы, которые в основном сбрасываются в водные объекты. В связи с этим появляется необходимость разработки эффективных методов очистки сточных вод. Среди стойких органических загрязнителей стоит выделить, такие как синтетические красители, пестициды, фармацевтические препараты, средства личной гигиены и другие. Несмотря на высокую эффективность очистных сооружений, в настоящее время признается, что многие из этих загрязнителей не могут быть легко удалены с помощью существующих технологий [1-3].

Возможность комбинирования различных процессов очистки сточных вод для достижения ряда целей является важным фактором. Интеграция процессов для очистки сточных вод – привлекательный подход, который можно использовать для повышения производительности процесса, преодоления некоторых недостатков и

снижения эксплуатационных расходов. Например, поскольку адсорбция является технологией с низким энергопотреблением, а некоторые усовершенствованные процессы окисления энергоемки, интеграция двух технологий может снизить общую потребность в энергии. Сочетание адсорбции с процессами окисления, особенно при использовании недорогих адсорбентов, может снизить количество реагентов, необходимых для обработки сточных вод и гарантировать удаление промежуточных продуктов из очищенных сточных вод [4].

Целью данной работы являлось провести синтез катализатора, на основе монтмориллонита, с включениями углеродных нанотрубок. Осуществить сравнение каталитической активности синтезированного катализатора и монтмориллонита.

Экспериментальная часть

В качестве компонентов синтезированного катализатора были взяты углеродные нанотрубки (УНТ) серии Таунит-М (CoMo/Al₂O₃MgO) и монтмориллонит Таганского месторождения

(Республика Казахстан) с содержанием монтмориллонита 90–95%. Для стабилизации активного компонента – железа в составе глины ее необходимо подвергать термообработке. Для этого проводили предварительное ее прокаливание в атмосфере воздуха при 500°C. Время прокаливания составляло 4 ч. Масса глины оставалась для всех

трех образцов одинаковой 2,5 г. Масса УНТ составляла 0,1 г, 0,05 г и 0,025 г.

УНТ и глина смешивались в ступке и смачивались 2,5 мл воды. Далее полученные гранулы катализатора просушивались в сушильном шкафу и проходили термическую обработку в течение 2 часов при температуре 500 °C.

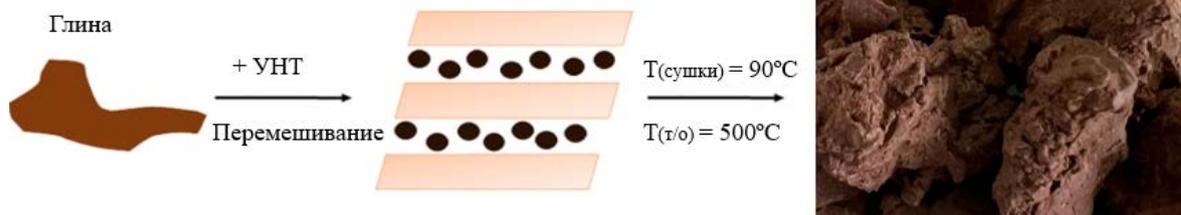


Рис.1 Схема синтеза катализатора

Текстурные характеристики (табл.1) исследуемых образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nowa 1200e. Изотермы представлены на рисунках 2-3. В случае обоих образцов мы наблюдаем петлю гистерезиса, что говорит о наличии переходных пор.

Также для исследуемых образцов были получены СЭМ-изображения, они представлены на рисунке 4.

Таблица 1. Текстурные характеристики исследуемых материалов

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	$V_{\Sigma}, см^3/г$	$V_{ми}, см^3/г$	$D_{ме}, нм$
Глина	66,6	0,056	0,018	4,1
Глина:УНТ=2,5:0,1	68,3	0,070	0,017	3,3 3,9

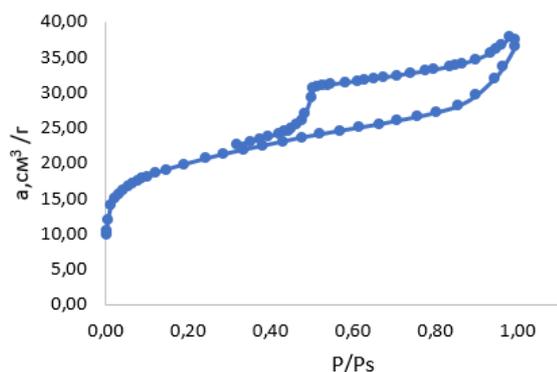


Рис.2 Изотермы адсорбции-десорбции N₂ при температуре 77 К на глине

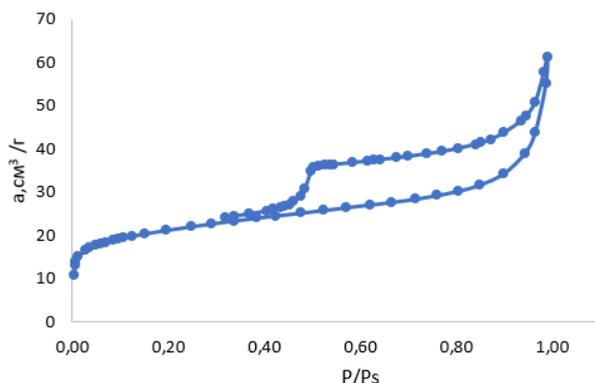


Рис.3 Изотермы адсорбции-десорбции N₂ при температуре 77 К на синтезированном катализаторе

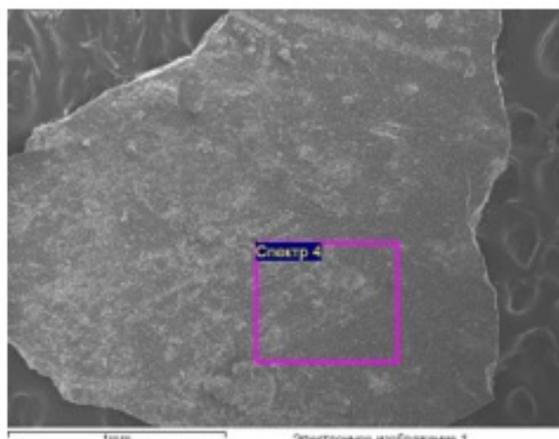
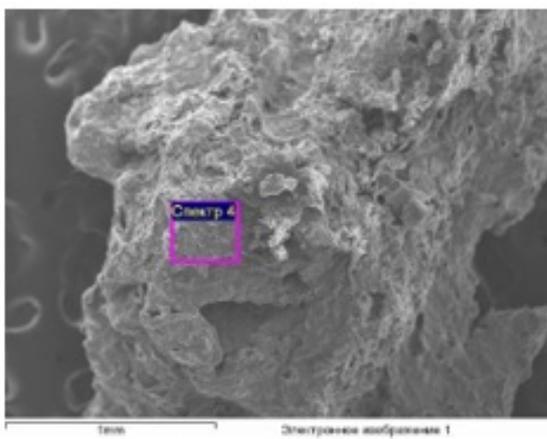


Рис.4 СЭМ-изображения глины и синтезированного катализатора соответственно

В качестве модельного вещества, подлежащего окислительной деструкции был выбран анионный краситель кармуазин. Кармуазин (азорубин, пищевая добавка E122) принадлежит к группе азокрасителей — синтетических красителей красных оттенков и к производным каменноугольной смолы. Краситель E122 поставляется обычно в виде динатриевой соли — порошка от красного до темно-бордового цвета. Добавка E122 может использоваться для окрашивания продуктов, которые подвергаются термической обработке после ферментации. Краситель E122 обладает хорошей светостойкостью.

Содержание красителя в растворе определялось с помощью спектрофотометра «ЮНИКО 1201». Концентрацию для каждого раствора красителя рассчитывали по калибровочному графику. Длина волны для красителя кармуазина равна 517 нм.

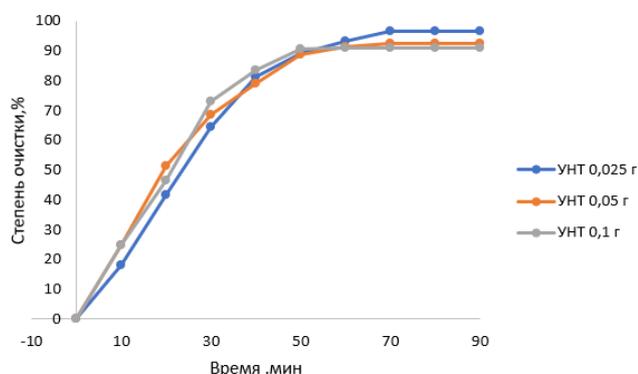


Рис. 5 Зависимость степени очистки раствора от времени в результате процесса Фентона в присутствии синтезированных катализаторов

Максимальная степень обесцвечивания в присутствии синтезированного катализатора составляет 97% в присутствии образца, содержащего 0,025 г УНТ. При использовании исходной глины в качестве катализатора, достигаемая степень обесцвечивания составляет 96 %.

Заключение

В процессе работы были синтезированы композиционные катализаторы на основе природной глины и углеродных нанотрубок. Исследован процесс каталитической деструкции азокрасителя кармуазина в водном растворе с использованием синтезированного катализатора и глины. Синтезированный катализатор проявляет каталитическую активность схожую с активностью исходной глины при очистке сточных вод от органического красителя, что обусловлено наличием железа в природной глине. Таким образом, результаты показали, что введение углеродных нанотрубок в монтмориллонит для получения катализаторов типа Фентона нецелесообразно.

Окисление красителя проводилось в термостатированном реакторе с мешалкой при $T=50$ °С.

Начальная концентрация кармуазина в растворе составляла от 20 мг/л до 25 мг/л, объем раствора 50 мл, содержание катализатора 4 г/л, количество пероксида водорода с концентрацией 3 мас. % было равно 0,24, добавление пероксида проводилось каждые 10 минут. Катализ проводился в кислой среде при значении $pH=3$, которую получали при помощи добавления 1М раствора HCl . Перед помещением раствора в кювету для определения оптической плотности проводилось центрифугирование для отделения раствора от катализатора.

Результаты исследования каталитической очистки раствора от красителя в присутствии синтезированного катализатора и исходной глины представлены на рисунках 5-6.

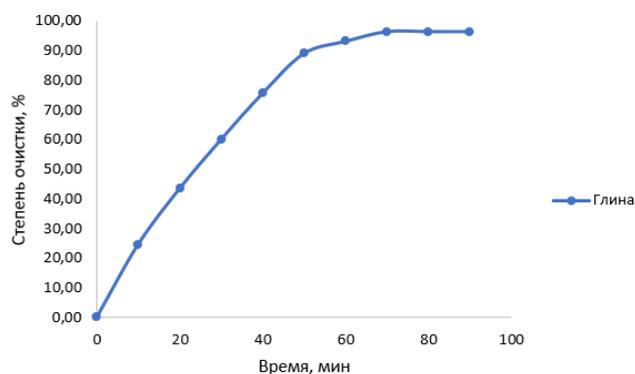


Рис. 6 Зависимость степени очистки раствора от времени в результате процесса Фентона в присутствии исходной глины

Список литературы

- Rosal R., Rodríguez A., Perdígón-Melón J.A., Petre A., García-Calvo, E., Gómez, M.J., Agüera, A., Fernández-Alba A.R. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation // Water research. – 2010. – № 44(2). – P. 578-588.
- Loos R., Carvalho R., António D.C., Comero S., Locoro, G., Tavazzi S., Paracchini B., Ghiani M., Lettieri T., Blaha L., Jarosova, B. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents // Water research. – 2013. – № 47(17). – P.6475-6487.
- Luo Y., Guo W., Ngo, H.H., Nghiem L.D., Hai F.I., Zhang J., Liang S., Wang, X.C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment // Science of the total environment. – 2014. – № 473. – P.619-641.
- Kshitiz D., Amruta M., Chakrabati T., Pandey R.A. Evaluation and optimization of Fenton pretreatment integrated with granulated activated carbon (GAC) filtration for carbamazepine removal from complex wastewater of pharmaceutical industry // Journal of environmental chemical engineering. – 2018. – № 6(3). – P.3681-3689.

УДК 547.1'13: 535.372

Андреева М.Ю., Стрекалов П.В., Маякова М.Н., Петрова О.Б.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ PbF_2 - YF_3 С (8-ОКСИХИНОЛЯТОМ) ЛИТИЯ ЖИДКОФАЗНЫМ МЕТОДОМ

Андреева Мария Юрьевна – студентка 4 курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, mar45872774@yandex.ru;

Стрекалов Павел Викторович – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов, strekalov_pavel@mail.ru;

Маякова Мария Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии кристаллов, научный сотрудник Лаборатории спектроскопии кристаллов и стекол Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН;

Петрова Ольга Борисовна – доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии кристаллов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, Москва, 119991 ГСП-1, ул. Вавилова, д. 38.

Методом соосаждения из водных растворов синтезированы органо-неорганические люминесцентные гибридные материалы с неорганической матрицей на основе твердых растворов фторидов свинца и иттрия и (8-оксихинолята) лития в качестве органического люминофора. Исследованы их фазовые составы и спектральные характеристики. Полученные люминесцентные гибридные материалы обладают эффективной широкополосной фотолюминесценцией в области 390-700 нм.

Ключевые слова — гибридные материалы; фотолюминесценция; фторид свинца, твердые растворы, 8-оксихиноляты, соосаждение

SYNTHESIS OF LUMINESCENT HYBRID MATERIALS IN THE PbF_2 - YF_3 SYSTEM WITH LITHIUM (8-HYDROXYQUINOLATE) BY THE LIQUID PHASE METHOD

Andreeva M. Yu., Strekalov P. V., Mayakova M. N., Petrova O. B.

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

Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia

Organic-inorganic luminescent hybrid materials with an inorganic matrix based on solid solution lead and yttrium fluorides and lithium (8-hydroxyquinolate) as an organic phosphor by co-precipitation from aqueous solutions have been synthesized. Their phase compositions and spectral characteristics have been investigated. The obtained luminescent hybrid materials have effective broadband photoluminescence in the region of 390-700 nm.

Keywords — hybrid materials; photoluminescence; lead fluoride, solid solution, 8-hydroxyquinolates, co-precipitation

Введение

Область органо-неорганических гибридных материалов активно развивается в течении последних двадцати лет и в настоящее время является одной из основных областей исследований. Люминесцентные органо-неорганические гибридные материалы (ГМ) объединяют в своем составе органические и неорганические компоненты на молекулярном уровне, которые представляют собой нанокластеры высокоэффективного органического люминофора в стабильной неорганической матрице [1]. Основными методами получения гибридных органо-неорганических материалов являются различные вариации золь-гель методов, вакуумного осаждения, атомно-послойного осаждения, твердофазного и жидкофазного синтеза [2]. На основе PbF_2 -содержащих матриц были синтезированы гибридные материалы расплавленным методом в легкоплавких стеклах [3], твердофазным синтезом [4], методом соосаждения [5].

В системе PbF_2 -REF₃ (RE = редкоземельный элемент) могут образовываться твердые растворы кубической фазы $Pb_{1-x}RE_xF_{2+x}$ типа флюорита $Fm\bar{3}m$,

образование твердого раствора стабилизирует кубическую фазу. Твёрдые растворы в квазибинарных системах фторидов свинца являются прекрасной матрицей для легирования редкоземельными ионами, поскольку в них может быть достигнута более высокая эффективность люминофора. В качестве РЗЭ в данной работе был выбран иттрий, так как изучение люминесценции полученных гибридных материалов удобно проводить, когда РЗИ не имеют собственных $f-f$ переходов, люминесценция которых мешает производить анализ ГМ.

Экспериментальная часть

При получении гибридного материала на основе твёрдого раствора $Pb_{1-x}Y_xF_{2+x}$ на первой стадии синтеза было проведено смешение исходных водных растворов нитрата свинца и иттрия, а также раствора 8-оксихинолята лития (Liq) в этаноле. Концентрации растворов нитратов составили $C = 1,43$ и $C = 0,8$ М. На второй стадии синтеза было проведено осаждение конечного продукта, где в качестве фторирующего агента был использован водный раствор фторида аммония.

При осаждении фторидов на второй стадии синтезов смешение исходных растворов было проведено по одной из следующих методик:

- «прямой синтез» – покапельное добавление раствора фторида аммония к раствору, полученному на первой стадии синтеза при постоянном перемешивании;

- «обратный синтез» – покапельное добавление раствора, полученного на первой стадии синтеза к раствору фторида аммония при постоянном перемешивании.

Затем образовавшийся в результате синтеза осадок был отделён от жидкой фазы и промыт водным раствором фторида аммония (3 об.%), до отрицательной реакции на нитрат ионы с дифениламином. Последующая сушка продукта была проведена при 40°C.

Для определения фазового состава порошков использовали рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы снимали на дифрактометре Equinox 2000 (CuK α -излучение, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). Расшифровка дифрактограмм проводилась в программе Match! (2003-2015 CRYSTAL IMPAC T, Bonn, Germany). Спектрально-люминесцентный анализ выполнялся с помощью прибора Fluorolog 3D (Horiba. Jobin Yvon) в спектральном диапазоне 400-700 нм, для возбуждения была использована ксеноновая лампа Xenon 450W Ushio UXL-450S/O. Длина волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 377 \text{ нм}$ получена с помощью монохроматора. Обработка полученных спектров проводилась с помощью программного обеспечения OriginPro 8 SR4. Все измерения фотolumинесценции (ФЛ) проводились при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ с содержанием Liq равным 1 и 5 мас.%. Во всех порошках при таких номинальных концентрациях фторида иттрия (20 и 25 мол%) основной фазой является кубический твердый раствор на основе $\beta\text{-PbF}_2$. Однако, многие порошки, особенно полученные обратным синтезом, содержат еще и орторомбическую фазу $\alpha\text{-PbF}_2$. Наиболее оптимальны для получения однофазных образцов условия – прямое соосаждение, номинальное содержание иттрия 25 мол.%, концентрация раствора нитрата свинца 0,8 М.

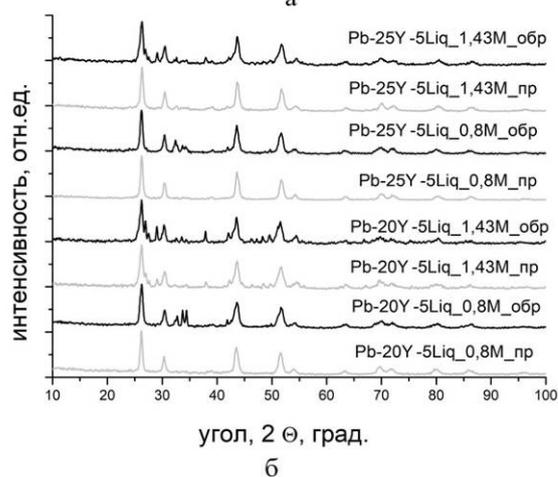
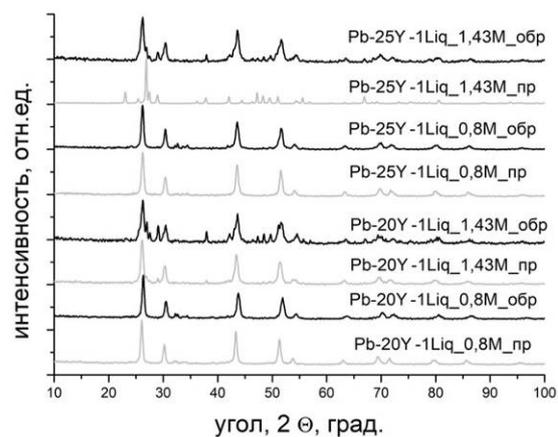


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных образцов ГМ при содержании Liq 1 мас. % (а) и Liq 5 мас.%(б)

Все образцы проявляют интенсивную синюю люминесценцию с максимумом 420-460 нм. Интенсивность ФЛ увеличивается с увеличением номинального содержания иттрия при равных концентрациях Liq и раствора нитрата свинца (рис. 2). Согласно полученным данным спектрально-люминесцентного анализа, можно сделать вывод о том, что наиболее удачными образцами являются ГМ, полученные при прямом методе соосаждения с концентрацией исходного раствора нитратов 0,8М и номинальным содержанием иттрия равным 20% и 25%.

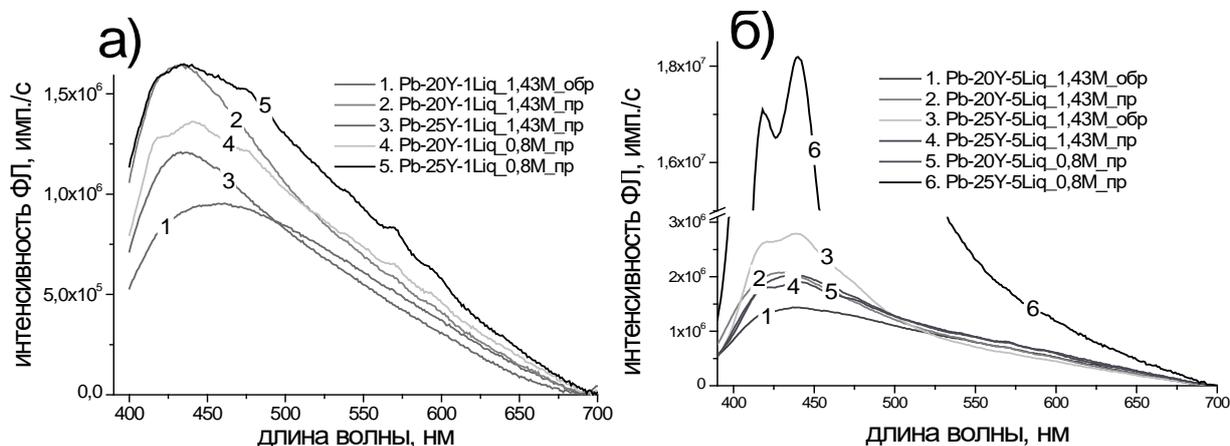


Рис. 2. Спектры люминесценции полученных ГМ в системе $\text{PbF}_2\text{-YF}_3\text{-Liq}$, при возбуждении 377 нм при содержании Liq 1 мас. % (а) и 5 мас. % (б)

Образец, с 5 мас.% Liq и концентрацией нитрата свинца 0,8 М, проявляет наибольшую интенсивностью люминесценции, около $1,8 \times 10^7$ имп./с, этот результат единичный, и может быть, был получен случайно. С наименее интенсивной люминесценцией получился образец при исходной концентрации нитрата свинца 0,8 М и содержанием

иттрия 25%. Этот же образец был худшим в синтезе с содержанием люминофора 1%. При увеличении введенной концентрации Liq в 5 раз интенсивность ФЛ увеличилась в среднем в 2 раза (табл. 1), что может свидетельствовать о заметном вымывании Liq при синтезе и промывках.

Таблица 1. Сравнение интенсивностей ФЛ гибридных материалов

Концентрация $Pb(NO_3)_2, C_M$	Номинальное Содержание YF_3 мол.%	Метод осаждения	Массовое содержание Liq, %	λ^{max} , нм	Интенсивность, имп./с
1,43	20	Обратный	1	460	$0,95 \times 10^6$
			5	435	$1,44 \times 10^6$
		Прямой	1	433	$1,64 \times 10^6$
			5	423	$2,04 \times 10^6$
	25	Обратный	1	431	$0,93 \times 10^6$
			5	439	$2,83 \times 10^6$
0,8	20	Обратный	1	433	$0,80 \times 10^6$
			5	433	$0,84 \times 10^6$
		Прямой	1	440	$1,36 \times 10^6$
			5	428	$2,04 \times 10^6$
	25	Обратный	1	438	$0,76 \times 10^6$
			5	438	$1,98 \times 10^6$
		Прямой	1	440	$1,66 \times 10^6$
			5	440	$1,82 \times 10^7$

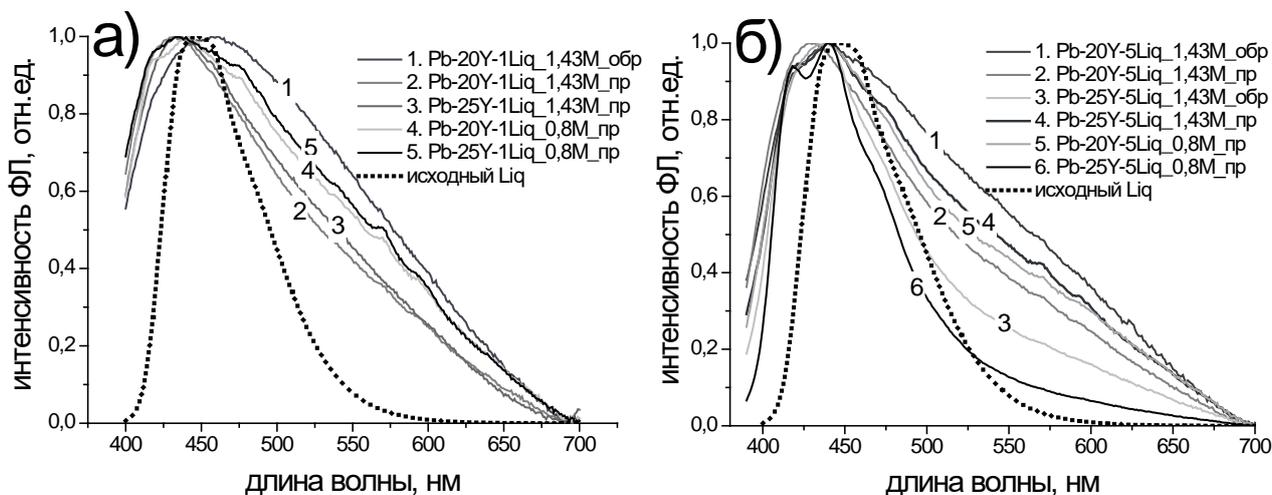


Рис. 3. Нормированные спектры ФЛ ГМ в системе PbF_2-YF_3-Liq , при возбуждении 377 нм при содержании Liq 1 мас.% (а) и 5 мас.% (б)

Максимумы ФЛ ГМ лежат в области 420-440 нм, что находится в более коротковолновой области, чем максимум полосы ФЛ исходного Liq. Такое же сочетание эффектов наблюдается для ГМ в системах PbF_2-LaF_3-Liq [6]. Коротковолновая компонента, очевидно, не связана с центрами Yq_3 , Pbq_2 и $[PbqF]_2$, которые люминесцируют в более длинноволновой области, чем Liq. Можно предположить формирование новых высокоэффективных излучающих центров на основе 8-оксихинолина и специфических связей в кубических твердых растворах $Pb_{1-x}RE_xF_{2+x}$ ($RE=Y, La, Yb$). Таким образом, ГМ, полученные в тройной системе, очень

перспективны из-за очень коротковолновой и интенсивной ФЛ.

Заключение

Органо-неорганические люминесцентные гибридные материалы в системе $(Pb_{1-x}Y_xF_{2+x}+Liq)$ были синтезированы соосаждением из водных растворов фторида аммония при варьировании различных условий: концентрации раствора нитратов (0,8 и 1,43 М), концентрации Liq (1 и 5 мас.%), порядка подачи реагентов (прямой и обратный), номинального содержания YF_3 (20 и 25 мол.%).

Все полученные ГМ проявляли широкополосную фотолюминесценцию в области 390-650 нм при

возбуждении 377 нм. Максимум спектра ФЛ смещен в коротковолновую область относительно исходного Liq. Соосаждение прямым методом показало наилучшие результаты: порошки кристаллизуются в кубической структуре и обладают более интенсивной ФЛ, чем при обратном соосаждении.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства науки и высшего образования,
Госзадание FSSM-2020-0005.*

Список литературы

1. Avnir D., Levy D., Reisfeld R. The nature of silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped rhodamine 6G // *The Journal of Physical Chemistry*. 1984. Vol. 88. P. 5956–5959.

2. Стрекалов П. В., Маякова М. Н., Рунина К.И., Петрова О. Б. Люминесцентные гибридные материалы на основе органических люминофоров и фторида свинца // *Цветные металлы*. 2021. С.25-31

3. Anurova M.O., Runina K.I., Khomyakov A.V., Taydakov I.V., Avetissov I.Ch. The effect of borate

glass matrix on the luminescence properties of organic-inorganic hybrid materials // *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*. 2019 V. 60, № 4. P. 140-145.

4. Petrova O.B., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Saifutyarov R.R., Ermolaeva E.V., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Taydakov I.V., Avetissov I.Ch. Luminescent hybrid materials based on (8-hydroxyquinoline)-substituted metal-organic complexes and lead-borate glasses // *Optic. Mat.* 2017 V. 69. P. 141-147.

5. Petrova O.B., Runina K.I., Mayakova M.N., Taydakov I.V., Khomyakov A.V., Avetisov R.I., Avetissov I.Ch. Luminescent hybrid materials based on metal-organic phosphors in PbF₂ powder and PbF₂-containing glass matrix // *Optic. Mat.* 2019. V. 88. P. 378–384.

6. Strekalov P., Runina K., Mayakova M., Petrova O. and Avetissov I. Luminescent hybrid materials based on organic phosphors and fluorides in the PbF₂-LaF₃ system // *IOP Conference Series*. 2022 (in press).

УДК 666.266.6.016.2: 535.372

Бакаева А.В., Бутенков Д.А., Рунина К.И., Петрова О.Б.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСОФТОРИДНЫХ БОРАТНЫХ СВИНЦОВЫХ СТЁКОЛ, СОЛЕГИРОВАННЫХ ЭРБИЕМ И ЛЮТЕЦИЕМ

Бакаева Анна Витальевна – студентка 4 курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, bakaevanna@mail.ru;

Бутенков Дмитрий Андреевич – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов,

Рунина Кристина Игоревна – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов,

Петрова Ольга Борисовна – доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии кристаллов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Оксофторидные боратные свинцовые стёкла синтезировали по стандартной расплавной методике в закрытых корундовых тиглях. На основе данных дифференциально-термического анализа проведена контролируемая кристаллизация исходных стёкол и получены стеклокристаллические материалы. Показано вхождение ионов Er^{3+} в образующиеся кристаллиты α - и β - PbF_2 . Наблюдаемые изменения в спектрах люминесценции объяснены с точки зрения изменения структуры при контролируемой кристаллизации. Стёкла и стеклокристаллические материалы, солегированные Er/Lu показывают более эффективные спектральные свойства по сравнению с образцами легированными только Er .

Ключевые слова: оксофторидные стёкла, фторид свинца, стеклокристаллические материалы, люминесценция, эрбий.

SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF OXOFLUORIDE BORATE LEAD GLASSES CODOPED ERBIUM AND LUTETIUM

Bakaeva A. V., Butenkov D. A., Runina K. I., Petrova O. B.

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

Oxyfluoride borate lead glasses were synthesized by the standard melt method in closed corundum crucibles. Based on the data of differential thermal analysis, controlled crystallization of the initial glasses was carried out and glass-ceramic materials were obtained. The incorporation of Er^{3+} ions into the resulting α - and β - PbF_2 crystallites is shown. The observed changes in the luminescence spectra are explained in terms of a change in the structure during controlled crystallization. Glasses and glass-ceramic materials doped with Er/Lu show more efficient spectral properties compared to samples doped with Er only.

Key words: oxyfluoride glasses, lead fluoride, glass-ceramic materials, luminescence, erbium.

Введение

Стеклокристаллические материалы (СКМ) представляют собой гетерофазные материалы, состоящие из кристаллической и стекло-фазы. СКМ получают методом направленной кристаллизации стекла-прекурсора, в матрице которого происходит образование нано- и микрокристаллитов. Такие материалы сочетают в себе достоинства стекол (технологичность, однородность, изотропность свойств, большая емкость для редкоземельных ионов-активаторов) и монокристаллов (высокие сечения переходов, узкие линии спектров) [1].

Особое внимание учёных уделяется галогенидным стеклокристаллическим материалам на основе стёкол из соединений тяжёлых металлов. Большое количество работ посвящено системам на основе соединений свинца, в частности PbF_2 [2]. В таких системах возможно образование кубической фазы β - PbF_2 , которая при легировании ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) обладает выдающимися спектральными характеристиками. Однако часто вместе с β - PbF_2 кристаллизуется ромбическая фаза α - PbF_2 , которая негативно сказывается на оптических характеристиках стеклокристаллических материалов [3].

На кафедре химии и технологии кристаллов разработан оригинальный метод стабилизации симметричной кубической фазы фторида свинца с помощью солегиrowания стеклянного прекурсора двумя различными РЗЭ. Стабилизация β - PbF_2 осуществляется за счёт механизма гетеровалентного замещения трехвалентными редкоземельными ионами двухвалентного иона свинца. При этом один ион не имеет $f-f$ переходов и играет только роль стабилизатора кубической фазы, а второй ион является оптическим функциональным центром. Это позволяет избежать концентрационного тушения люминесценции. Успешное применение этого подхода для соактивирования Nd/La и Eu/Gd , было показано в [3, 4]. В настоящей работе исследованы кристаллизация и люминесцентные свойства стёкол и СКМ, соактивированных Er/Lu .

Экспериментальная часть

Синтез стёкол в системе $(68-x-y)PbF_2-(32-x-y)B_2O_3-xErF_3-yLuF_3$ ($x = 0, 0,2, 1, 2, 3, 4$; $y = 0, 1, 2, 3, 3,8, 4$) проводили по стандартной расплавной методике. В качестве исходных веществ использовались PbF_2 , B_2O_3 , ErF_3 и LuF_3 . Все реактивы были чистотой не хуже 99,99 мас. %.

Шихту массой 15 г помещали в корундовые тигли и плавляли в течение 15 минут в муфельной печи при 1100 °С. Затем расплав отливали в латунную форму. Синтез проводили в закрытых тиглях в целях уменьшения улетучивания компонентов шихты. Получившиеся отливки отжигали при температуре стеклования T_g . Качество отжига контролировали поляризационно-оптическим методом.

Температуры стеклования и кристаллизации исходных стёкол определяли с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА). Измерения проводились на термоанализаторе STD Q-600 (TA Instruments), в качестве эталона использовался оксид алюминия Al_2O_3 . Нагревание проводили при скорости подъёма температуры 10°С/мин в диапазоне температур от 20 до 800°С. Стекла были подвергнуты термообработке (ТО) при температурах, соответствующих началу и максимуму пика кристаллизации по данным ДТА в различных временных режимах. Обработка производилась в трубчатой прецизионной печи сопротивления, управляемой силовым блоком

СБ25М3 и регулятором температуры ТЕРМОДАТ-14Е5.

Для определения состава фаз СКМ после термообработки использовали рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы снимали на дифрактометре Equinox 2000 (CuK_{α} -излучение, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ 10-100°, при шаге сканирования 0.01° и экспозиции 2 с/шаг. Расшифровка дифрактограмм проводилась в программе Match! (2003-2015 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany).

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) стёкол и СКМ с ErF_3 исследовали при длине волны возбуждения 973 нм) в двух спектральных диапазонах: 1400-1800 нм на спектрометре QE65000 (Ocean Optics) и 350-850 нм на спектрофотометре Fluorolog 3D (Horiba Jobin Yvon). Обработка полученных спектров проводилась с помощью программного обеспечения OriginPro 8 SR4. Все измерения ФЛ проводились при комнатной температуре.

Составы и некоторые свойства исходных стёкол приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства исходных стёкол

№	Состав шихты, мол.%	Температура стеклования T_g , °С ± 1	Температура начала кристаллизации T_x , °С ± 1	Температура пика кристаллизации T_c , °С ± 1	Показатель преломления N $\pm 0,02$	Микротвёрдость H , кг/мм ² ± 20	Плотность ρ , г/см ³ $\pm 0,01$
1	66PbF ₂ -30B ₂ O ₃ -3,8LuF ₃ -0,2ErF ₃	314	367	436	1,81	371	6,30
2	66PbF ₂ -30B ₂ O ₃ -3LuF ₃ -1ErF ₃	314	371	409	1,80	402	6,29
3	66PbF ₂ -30B ₂ O ₃ -2LuF ₃ -2ErF ₃	319	365	412	1,81	394	6,32
4	66PbF ₂ -30B ₂ O ₃ -4ErF ₃	320	367	410	1,81	400	6,36
5	66,5PbF ₂ -30,5B ₂ O ₃ -3ErF ₃	318	377	430	1,80	382	6,09
6	68PbF ₂ -32B ₂ O ₃	318	379	423	1,78	363	6,16

Как видно из таблицы 1, физические свойства и температуры стеклования составов слабо меняются от добавок редкоземельных элементов. Однако они оказывают очень сильное влияние на температуры и характер кристаллизации.

СКМ были получены путем контролируемой кристаллизации стекол. Были получены прозрачные, полупрозрачные и непрозрачные образцы. Из рентгенофазового анализа (рис. 1а) видно, что в стеклах кристаллизуются кубическая фаза (твёрдый раствор на основе β -PbF₂), и ромбическая фаза α -PbF₂ [3]. Рефлексы кубической фазы смещены по сравнению с чистым β -PbF₂ за счёт замещения части ионов Pb^{2+} на ионы Re^{3+} в узлах кристаллической решётки. Это происходит из-за разных ионных радиусов у Pb^{2+} (0,129 нм) Er^{3+} (0,100 нм) и Lu^{3+} (0,112 нм). При более высокотемпературных и длительных термообработках объёмная концентрация кристаллических фаз повышается. В случае кристаллизации стекол без активаторов или с

небольшой концентрацией активатора кристаллическая фаза соответствовала α -PbF₂. Общая концентрация РЗЭ в кубической кристаллической фазе, рассчитанная по параметру ячейки, изменялась от 8-12 ат. % для низкотемпературных термообработок до 28 ат.% для высокотемпературных.

Изменение структуры образцов после термообработки сильно влияет на люминесцентные свойства. На рис. 1б. представлены спектры люминесценции для состава 66PbF₂-30B₂O₃-2LuF₃-2ErF₃ в ИК-области до и после ТО. Это излучение с максимумом на длине волны 1550 нм относится к электронному переходу между уровнями $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} . Оно имеет практически важное значение и используется для создания лазеров и систем оптической коммуникации [2].

Очевидно, интенсивность люминесценции сильно возрастает с увеличением интенсивности ТО (более чем в 5 раз для ТО 477°С по сравнению с

исходным стеклом). Сам спектр претерпевает значительные изменения - проявляются отдельные штарковские компоненты и перераспределение их интенсивности. Это связано в первую очередь с вхождением ионов эрбия в образующиеся кристаллиты PbF_2 . Матрица фторида свинца обладает значительно меньшим максимумом энергий фононов (250 см^{-1}) по сравнению с оксофторидным стеклом (1000 см^{-1}) [4].

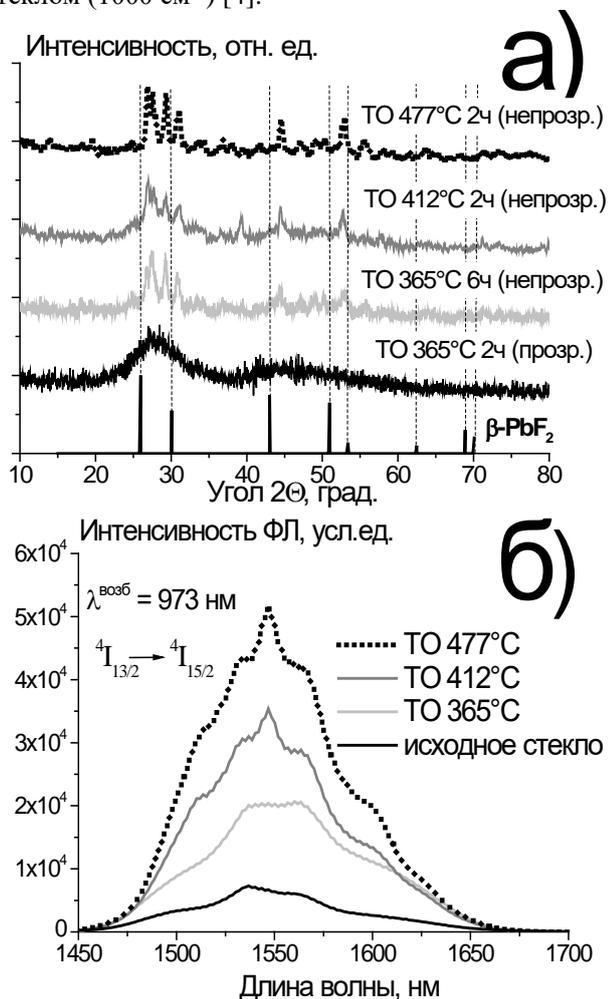


Рис. 1. Рентгенограммы СКМ (а), и спектры ФЛ стекла и СКМ в ИК-области (б) для материалов состава $66\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2\text{LuF}_3\text{-}2\text{ErF}_3$

Таким образом, окружение ионов Er^{3+} меняется с оксофторидного на фторидное, что приводит к усилению эмиссии за счёт уменьшения безызлучательных потерь энергии на колебания решетки. Отдельно отметим, что некоторые авторы [5, 6] отмечали снижение интенсивности люминесценции на переходе ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ иона Er^{3+} при высоких концентрациях легирования и последующих термообработках. Они связывали его с концентрационным тушением за счёт образования эрбиевых кластеров в кристаллических фазах [6]. В образце сравнения $66,5\text{PbF}_2\text{-}30,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}3\text{ErF}_3$ мы наблюдали такой же эффект. Однако, в составах солегированных Er/Lu явления тушения люминесценции не наблюдается. Мы предполагаем, что в образующиеся кристаллиты PbF_2 вместе с ионами Er^{3+} входят ионы Lu^{3+} . Таким образом,

образование эрбиевых кластеров затрудняется, что положительным образом сказывается на интенсивности излучения на 1550 нм , что перспективно во многих практических применениях.

На рисунке 2а представлены спектры антистоксовой люминесценции в видимой области спектра для образцов $66\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2\text{LuF}_3\text{-}2\text{ErF}_3$ до и после термообработки.

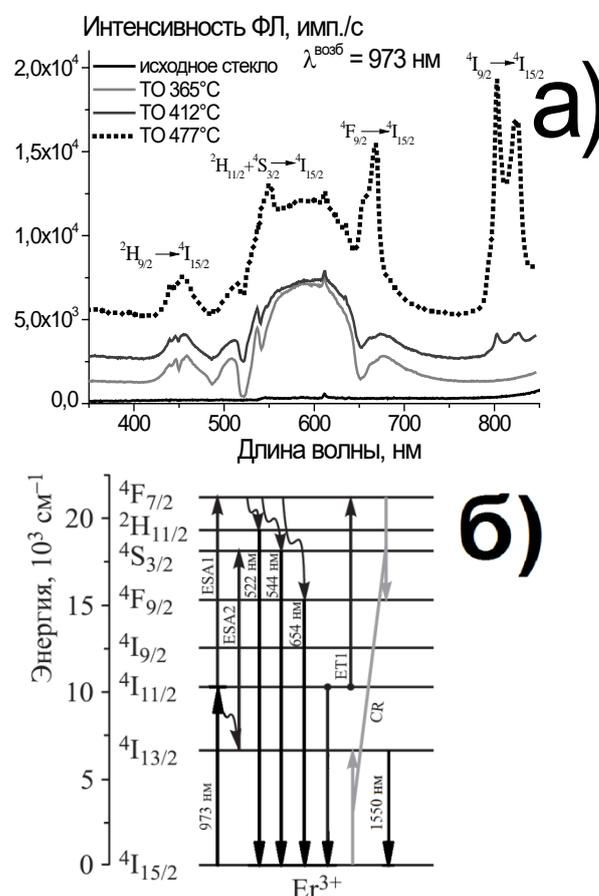


Рис. 2. Спектры ФЛ исходного стекла $66\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2\text{LuF}_3\text{-}2\text{ErF}_3$ и СКМ на его основе в видимой области спектра (а) и схема энергетических уровней иона Er^{3+} (б) [2, 6, 7]

Три основные полосы эмиссии сосредоточены вокруг 450 нм (синий), 545 нм (зеленый), 660 нм (красный) и одна широкая с максимумом на 590 нм (белый), вызванная наложением предыдущих полос. Они соответствуют переходам иона Er^{3+} : ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2} + {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ соответственно (рис. 2б) [6], и одновременно наблюдаются в СКМ. После самой высокотемпературной термообработки красная полоса наиболее интенсивна. Однако в стекле наблюдается только очень слабая зеленая полоса эмиссии, красная и синяя полосы не обнаружены.

Из рис. 2а хорошо видно, что интенсивность излучения значительно изменилась с образованием нанокристаллитов, что обусловлено модификацией локального окружения вокруг редкоземельных ионов. В СКМ легирующие ионы редкоземельных элементов преимущественно сегрегировались в кристаллическую фазу $\beta\text{-PbF}_2$, которая имеет более

низкую фоновую энергию, чем стекло-прекурсор. При облучении исследуемых образцов возбуждающим ИК-излучением ион Er^{3+} поглощает фотон и переходит в возбуждённое метастабильное состояние $^4\text{I}_{11/2}$. Из-за низкой фоновой энергии вокруг ионов Er^{3+} вероятность безызлучательного перехода с уровня $^4\text{I}_{11/2}$ на более низкие уровни ионов Er^{3+} уменьшается, что приводит к удлинению его времени жизни. С этого уровня через механизм поглощения из возбуждения состояния ESA1 (Excited State Absorption) и передачи энергии ET1 (Energy Transfer) электроны заселяют более высокий энергетический уровень $^4\text{F}_{7/2}$. Затем они безызлучательно релаксируют на состояния $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ и $^2\text{H}_{11/2}$, с которых и происходит излучение. Длительное время жизни метастабильного уровня $^4\text{I}_{11/2}$ увеличит электронную заселенность на уровнях $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ и затем приведет к интенсивному высвечиванию в стеклокерамике [6,7]. Другая часть электронов безызлучательно релаксирует на метастабильный уровень $^4\text{I}_{13/2}$ и через процесс ESA2 переходят на уровень $^4\text{S}_{3/2}$. Помимо низкой энергии фононов, ион-ионное взаимодействие также увеличивает эмиссию ап-конверсии. Когда ионы Er^{3+} встраиваются в нанокристаллиты, расстояние между этими ионами становится намного меньше. В результате сближения начинают работать межионные взаимодействия. Это приводит к активации процессов передачи энергии и эффективному близрезонансному процессу кросс-релаксации CR (Cross-Relaxation). Ионная пара Er^{3+} - Er^{3+} осуществляет кросс-релаксацию по схеме: $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$. В таком случае уровень $^4\text{F}_{9/2}$ активно заселяется с уровня $^4\text{F}_{7/2}$, что приводит к усилению интенсивности красной полосы. Как было доказано в работах [1,5,6,7], красная ап-конверсия Er^{3+} более зависима от концентрации, чем зеленая, и увеличивается сильнее по сравнению с зеленой при росте концентрации ионов Er^{3+} в кристаллической фазе $\beta\text{-PbF}_2$. Соотношение зелёной и красной полос люминесценции является «мерой закристаллизованности» СКМ [7]. Описанный механизм подтверждается изменениями параметра решётки, рассчитанными по данным РФА.

Заключение

В работе были успешно получены новые качественные стёкла, соактивированные Er/Lu, либо только Er и вообще без добавок редкоземельных элементов. Физические свойства и температуры стеклования составов слабо меняются от добавок РЗЭ. Однако они оказывают очень сильное влияние на температуры и характер кристаллизации.

При термообработках в стеклах кристаллизуются кубическая фаза (твёрдый раствор на основе $\beta\text{-PbF}_2$), и ромбическая фаза $\alpha\text{-PbF}_2$. Рефлексы кубической фазы смещаются по сравнению с чистым $\beta\text{-PbF}_2$ за счёт замещения части ионов Pb^{2+} на ионы RE^{3+} в узлах кристаллической решётки. В СКМ на основе

стёкол соактивированных Er/Lu доля кубической фазы на основе $\beta\text{-PbF}_2$ выше.

Люминесцентные свойства полученных СКМ значительно отличаются от стёкол-прекурсоров. В ИК-области на лазерном переходе $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ иона Er^{3+} интенсивность люминесценции возрастает в 5 раз после ТО. Спектр претерпевает значительные изменения – проявляются штарковская структура. В видимой области на характерных эрбиевых переходах наблюдается интенсивная ап-конверсионная люминесценция. Это объясняется сменой окружения оптических центров эрбия с оксофторидного на фторидное при контролируемой кристаллизации, а также запуском процессов межионного взаимодействия Er-Er. Получены эффективные люминофоры синего, зелёного, красного и белого цвета свечения, а также для ближнеинфракрасной области спектра.

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства науки и высшего образования,
Госзадание FSSM-2020-0005.*

Список литературы

1. Саркисов П. Последние достижения в области стеклокристаллических материалов // Труды международной научно-практической конференции «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее». 2003. С. 54 - 71.
2. Kawamoto Y., Kanno R., Qiu J. Upconversion luminescence of Er^{3+} in transparent $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-ErF}_3$ glass ceramics // Journal of materials science. 1998. P. 63 - 67.
3. Petrova O.B., Velichkina D.A., Zykova M.P., et al. Nd/La, Nd/Lu-co-doped transparent lead fluoroborate glass-ceramics. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2020. V. 531. P. 1 – 6.
4. Velichkina D.A., Runina K.I., Zykova M.P., Petrova O.B. Transparent Glass-Ceramic Materials Based on Lead Fluoroborate Glasses Co-Activated by Eu/Gd // Glass and Ceramics. 2021. V. 78, № 1-2. P.14-17.
5. Silva M.A.P., Brioisb V., Poulainc M., Messaddeqa Y., Ribeiro S.J.L. $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ glasses and glass ceramics // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2003. V.64. P. 95-105.
6. Arzumanyan G., Vartic V., Kuklin A., Soloviov D., Rachkovskaya G., et al. Upconversion Luminescence of Er^{3+} and Co-Doped $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Novel Transparent Oxyfluoride Glasses and Glass Ceramics: Spectral and Structural Properties // Journal of Physical Science and Application. 2014. V.4. P. 150-158
7. Fanqing Z., Guozhong R., Xiannian Q., Qibin Y., Jingwu Ch. The effect of PbF_2 content on the microstructure and upconversion luminescence of Er^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-PbO}$ glass ceramics. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2008. V. 354. P. 3428-3432.

УДК 628.3

Блинова А.Д., Артеменко А.А., Конькова Т.В.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНОЙ ФАЗЕ

Блинова Анастасия Дмитриевна – магистрантка 1-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; blinova_anastasia_dmitrievna@muctr.ru

Артеменко Анастасия Алексеевна – магистрантка 1-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; artemenko_anastasia_alekseevna@muctr.ru
Конькова Татьяна Владимировна – доктор технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; kontat@list.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В статье была изучена каталитическая деструкция азорубина и метиленового голубого в водном растворе в присутствии природных цеолитов: шабазита и клиноптилолита в качестве катализаторов. Было выявлено, что клиноптилолит, который имеет удельную поверхность меньшую нежели шабазит, показывает более высокую степень превращения красителей в каталитической окислительной деструкции. Степень очистки клиноптилолита и шабазита от азорубина составила 1 и 89 соответственно, от метиленового синего составила 0,94 и 0,92 соответственно.

Ключевые слова: клиноптилолит, шабазит, процесс Фентона, азорубин, голубой метиленовый.

USE OF NATURAL ZEOLITES FOR CATALYTIC OXIDATIVE DEGRADATION OF ORGANIC DYES IN THE AQUEOUS PHASE

Blinova A. D., Artemenko A.A., Konkova T.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation 125480, Moscow, st. Geroev Panfilovtsev, 20

The article studied the catalytic degradation of azorubine and methylene blue in an aqueous solution in the presence of natural zeolites: chabazite and clinoptilolite as catalysts. It has been found that clinoptilolite, which has a lower specific surface area than chabazite, exhibits a higher degree of dye conversion in catalytic oxidative degradation. The degree of purification of clinoptilolite and chabazite from azorubine was 1 and 0,89, respectively, from methylene blue was 0,94 and 0,92, respectively.

Keywords: clinoptilolite, shabazite, Fenton process, karmazine, methylene blue.

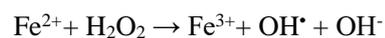
Введение

В настоящее время одна из главных проблем человечества – это загрязнение гидросферы нашей планеты. В современном мире возрастает темп увеличения водопотребления. Многие страны сталкиваются с проблемой дефицита воды, особенно пресной, по причине загрязнения мирового океана. Это связано, в первую очередь, с воздействием деятельности человека на природу. Человеческое воздействие в виде засорения сточными водами производств органическими и неорганическими веществами рек, озер, водоемов. [1]

Существует множество методов очистки сточных вод. Выбор определенного метода зависит от многих параметров, таких как вид, место загрязнения и также возможность использования данных методов очистки.

Одним из эффективных методов очистки сточных вод является процесс Фентона [2]. Гетерогенные катализаторы Фентона обладают преимуществами по сравнению с гомогенными, поэтому широко используются в промышленности для деградации многочисленных техногенных загрязнителей в сточных водах с помощью радикальных реакций.

Механизм действия катализатора заключается в первоначальном генерировании радикала по реакции Фентона:



Генерированные радикалы инициируют протекание последующих необходимых радикальных реакций с примесями. В качестве носителей ионов железа предложено использовать различные классы веществ: цеолит, лапонит, пирит, монтмориллонит, полиэтилен, фторсодержащую полимерную пленку “Nafion”, наномангнетит и др.[3]

Большое внимание исследователей привлекают сорбенты – молекулярные сита (цеолиты). Это алюмосиликатные адсорбенты кристаллической структуры с очень тонкими порами, размеры которых соизмеримы с размерами молекул. В решётке цеолита часть ионов Si^{4+} заменена ионами Al^{3+} , вследствие чего решётка обладает некоторым избыточным отрицательным зарядом, компенсируемым различными катионами.

Разновидностями адсорбентов цеолитов являются клиноптилолит и шабазит. Установлено, что сорбент на основе клиноптилолита позволяет адсорбировать на его поверхности ионы металлов и молекулы органических водорастворимых веществ, используется для извлечения из модельных вод

органических водорастворимых веществ с большой молекулярной массой. [4]

Целью данной работы являлось проведение каталитической очистки сточных вод от красителей с помощью шабазита и клиноптилолита в качестве катализаторов типа Фентона.

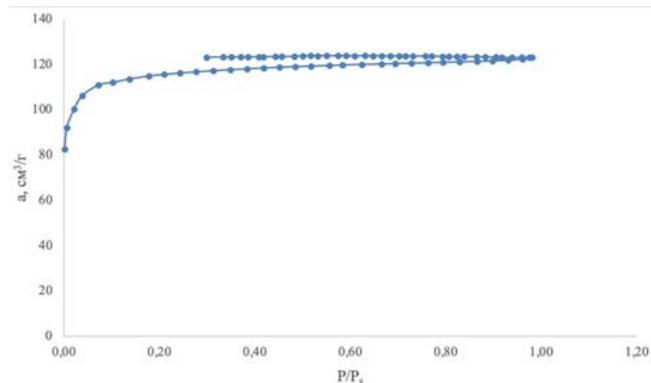


Рис.1 Изотермы адсорбции-десорбции N₂ при температуре 77 К на шабазите

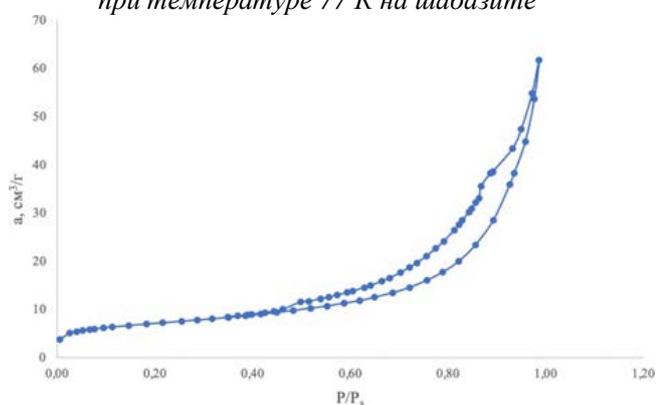


Рис.2 Изотермы адсорбции-десорбции N₂ при температуре 77 К на клиноптилолите

Экспериментальная часть

Для эксперимента были взяты клиноптилолит ((Na, K, Ca)₂-3Al₃(Al, Si)₂Si₁₃O₃₆ · 12H₂O) и шабазит ((Ca, Na₂) [Al₂Si₄O₁₂] · 6H₂O). Для увеличения содержания активного компонента железа в природных клиноптилолите и шабазите, цеолиты пропитывали 2 М раствором нитрата железа (III). Для стабилизации активного компонента – железа в составе цеолитов их подвергали термообработке. Прокаливание проводили в атмосфере воздуха при 500°C в течении 2 часов.

Текстульные характеристики цеолитов определяли методом низкой температурной адсорбции азота. Посредством изотерм адсорбции можно судить о том, что материалы мезопористые, в случае обоих образцов мы наблюдаем петлю гистерезиса. При анализе изотермы шабазита наблюдаются микropоры.

Таблица 1 – Текстульные характеристики цеолитов.

№	Образец	S _{уд} , м ² /г	V _Σ , см ³ /г
1	Шабазит	341	0,190
2	Клиноптилолит	24,1	0,095
3	Клиноптилолит пропитанный железом	25,9	0,083
4	Шабазит пропитанный железом	54,7	0,031

У клиноптилолита удельная поверхность меньше, чем у шабазита, объём пор образцов соизмерим.

В качестве модельного вещества, подлежащего окислительной деструкции был выбран анионный краситель азорубин (C₂₀H₁₂N₂Na₂O₇S₂) и метиленовый голубой (C₁₆H₁₈ClN₃S). Азорубин («кармуазин») – это азокраситель красного цвета, состоящий из двух субъединиц нафталина, является пищевой добавкой, относящаяся к группе пищевых красителей с индексом E122.

Метиленовый голубой – (лат. Methyleneum coeruleum; N,N,N',N'-тетраметилтионина хлорид тригидрат, 3,7-бисдиметиламинофено-тиазин хлорид, метиловая синь, метиленовый голубой) – краситель. Представляет собой тёмно-зеленые кристаллы с бронзовым блеском.

Для катализа были взяты цеолиты массой 0,1 г, растворы объёмом 50 мл с концентрациями 10 мг/л азорубина и 20 мг/л метиленового голубого. В целях поддержания водородного показателя равного 3 добавлялся раствор соляной кислоты объёмом 0,1 мл с концентрацией 2 М, также разово добавлялся пероксид водорода (H₂O₂) в количестве 0,05 мл, температура в течение всего катализа составляла 60 °С.

Содержание красителей в растворах определялось с помощью спектрофотометрии. На приборе «СФ-2000» измерялась оптическая плотность растворов, после чего высчитывались концентрации и степени превращения красителей. Концентрацию для каждого раствора красителя рассчитывали по калибровочному графику. Длина волны для красителя азорубина составляет 517 нм, а для красителя метиленового голубого составляет 660 нм.

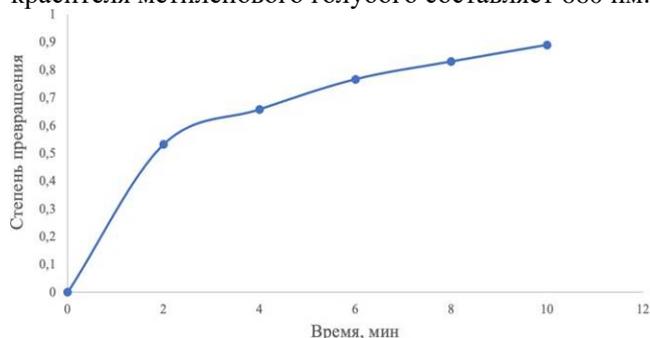


Рис.3 Зависимость степени превращения красителя азорубина от времени в результате процесса Фентона в присутствии катализатора шабазита

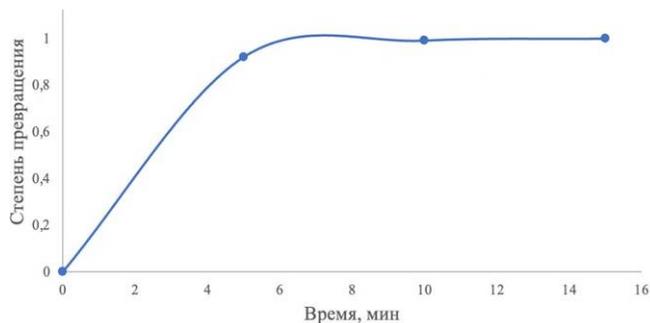


Рис. 4 Зависимость степени превращения красителя азорубина от времени в результате процесса Фентона в присутствии катализатора клиноптилолита

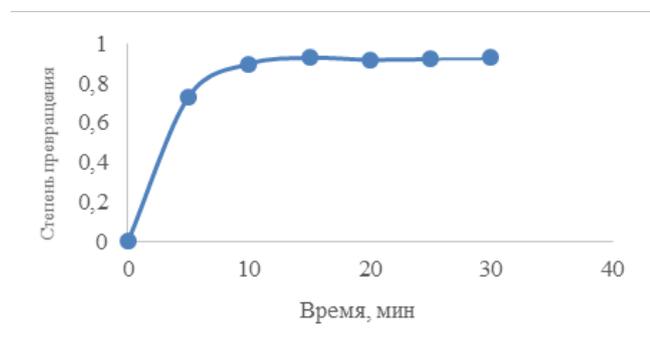


Рис. 5 Зависимость степени превращения метиленового голубого от времени в результате процесса Фентона в присутствии катализатора шабазита

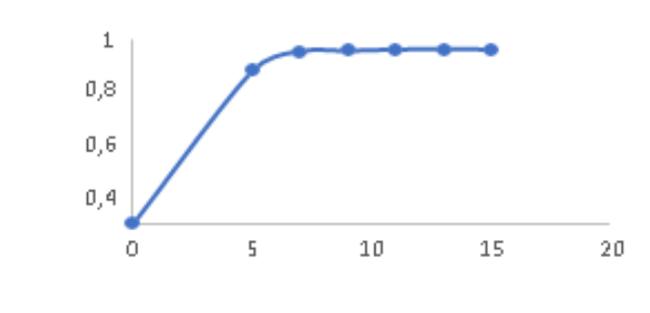


Рис. 6 Зависимость степени превращения метиленового голубого от времени в результате процесса Фентона в присутствии катализатора клиноптилолита

Кинетические кривые свидетельствуют о том, что каталитическая деструкция азорубина и метиленового голубого проходит с более высокой скоростью с помощью катализатора клиноптилолита, степень превращения при этом составила 1 и 0,94 соответственно. В присутствии шабазита деградация красителей протекает медленнее и степень превращения достигает 0,69 и 0,93 соответственно. Исходя из представленных данных более целесообразно очищать водные стоки от красителей с помощью клиноптилолита.

Заключение

В процессе работы были исследованы процессы каталитической деструкции азорубина и метиленового синего в водном растворе с использованием природных цеолитов: шабазита и клиноптилолита в качестве катализаторов. Несмотря на то, что у клиноптилолита удельная поверхность на порядок ниже, чем у шабазита в процессе исследования было выявлено, что целесообразнее применять клиноптилолит в качестве катализатора, так как с его помощью в более короткие сроки достигается более высокая степень очистки независимо от вида красителя.

Список литературы

1. Кудрявцева В. О., Александрова Е. В. Загрязнение гидросферы //Актуальные проблемы естественнонаучного образования, защиты окружающей среды и здоровья человека. – 2015. – Т. 1. – №.1. – С. 94-97.
2. Ватин Н. И. и др. Применение цеолитов клиноптилолитового типа для очистки природных вод //Magazine of Civil Engineering. – 2013. – №. 2 (37). – С. 81-88.
3. Конькова Т. В., Алехина М. Б., Садыков Т.Ф., Никифорова М.А., Михайличенко А. И., Либерман Е.Ю. Гетерогенные катализаторы фентона для очистки сточных вод от органических красителей //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55. – №. 11. – С. 85-89.
4. Чумаков А. А. и др. О природе интермедиатов в системах Фентона. – 2017.

УДК 548.33:544.022.4

Данилов В.П., Стрекалов П.В., Маякова М.Н., Петрова О.Б.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ ZrO_2 - Sc_2O_3

Данилов Владислав Павлович – студент 1-ого курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов, факультет ТНВиВМ, danilov2299@yandex.ru;

Стрекалов Павел Викторович – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов,

Маякова Мария Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии кристаллов, научный сотрудник Лаборатории спектроскопии кристаллов и стекол Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН;

Петрова Ольга Борисовна – д.х.н., доцент кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,

Россия, Москва, 119991 ГСП-1, ул. Вавилова, д. 38.

Методом соосаждения синтезированы поликристаллические образцы $ZrO_2 - Sc_2O_3 - Eu_2O_3$ и $ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3$ с содержанием Sc_2O_3 и Y_2O_3 – 5 и 15 мол.%. Изучены рентгенограммы порошков после термообработок при температурах от 700 до 1200 °С. Проведено сравнение фаз в системе $ZrO_2 - Sc_2O_3$ с широко известными фазовыми диаграммами системы $ZrO_2 - Y_2O_3$.

Ключевые слова: диоксид циркония, оксид скандия, оксид иттрия, стабилизация фаз, фазовые диаграммы.

SYNTHESIS AND RESEARCHES OF THE PHASE COMPOSITION OF POLYCRYSTAL POWDERS ZrO_2 - Sc_2O_3 SYSTEM

Danilov V. P., Strekalov P.V., Mayakova M.N., Petrova O.B.

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

Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia

Polycrystalline $ZrO_2 - Sc_2O_3 - Eu_2O_3$ and $ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3$ samples with Sc_2O_3 and Y_2O_3 content of 5 and 15 mol% were synthesized by coprecipitation. X-ray diffraction patterns of powders after heat treatment at temperatures from 700 to 1200 °C were studied. The phases in the $ZrO_2 - Sc_2O_3$ system are compared with the well-known phase diagrams of the $ZrO_2 - Y_2O_3$ system.

Keywords: zirconium dioxide, scandium oxide, yttrium oxide, phase stabilization, phase diagrams.

Введение

Диоксид циркония является весьма интересным и перспективным материалом в современном мире. Привлекательность данного соединения обусловлена широкой областью его применения в медицине, науке и промышленности. При этом даже наименьшая часть потенциала диоксида циркония не исчерпана.

Сам по себе диоксид циркония при комнатной температуре представляет мало интереса, так как при таких условиях он находится в моноклинной фазе, которая характеризуется обильным количеством трещин и хрупкостью. Однако, помимо моноклинной структуры существует еще две: тетрагональная и кубическая. Но данные фазы являются высокотемпературными, с температурами фазового перехода 1250 и 2500 °С соответственно, а при остывании кристалл возвращается к моноклинной структуре. Поэтому, отличительной особенностью материалов на основе диоксида циркония становится стабилизация высокотемпературных фаз за счет легирования оксидами металлов II и III групп таблицы Менделеева (Ca, Mg, Y, Sc, PЗЭ). При образовании гетеровалентных твердых растворов ZrO_2 - MeO_x образуются анионные вакансии, что

приводит к общему искажению решетки и понижению ее энергии, вследствие чего увеличивается устойчивость твердых растворов. Выбирая концентрации стабилизаторов, можно получить диоксид циркония с тетрагональной фазой (частично стабилизированный диоксид циркония – ЧСЦ) и кубической фазой (полностью стабилизированный – фианит). Фианиты обладают высокой химической и лучевой стойкостью, оптической прозрачностью в диапазоне 250-7500 нм и используются в качестве ювелирных украшений, лазерных тел и оптических материалов. ЧСЦ показывает себя лучше со стороны механических свойств, он имеет высокую прочность и используется как триботехнический и конструкционный материал [1-3]. Он отличается высокой трещиностойкостью, твердостью и возможностью к ионной проводимости.

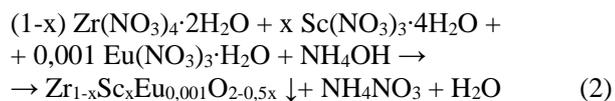
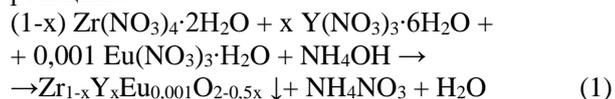
С целью отработки метода соосаждения были получены следующие составы: $ZrO_2 - Sc_2O_3 - Eu_2O_3$ и $ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3$, в которых содержание оксидов иттрия и скандия равно 5 и 15 мол.%, а оксида европия – 0,1 мол.%. Данные составы выбраны не случайно, так как система с Y_2O_3 изучена весьма широко и можно судить о

корректности метода получения образцов, опираясь на данные фазовых диаграмм. Составы с Sc_2O_3 являются главным объектом исследования, так как информации по ним немного. Известно, что твердые растворы $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$ обладают высокой ионной проводимостью. Такое свойство значимо для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [4-8]. Небольшие концентрации Eu могут играть роль электронного зонда для уточнения кристаллической структуры.

Экспериментальная часть

Синтез образцов проводился методом соосаждения из водного раствора. Исходными реагентами были кристаллогидраты нитратов $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (с чистотой не хуже О.С.Ч. или 99,99 мас.%); осадителем выступал раствор аммиака (25 мас.%). Перед осаждением навески нитратов отдельно тщательно растворяли в бидистиллированной воде, получая концентрации растворов равные 0,1 М. Растворы смешивали в общей емкости. К раствору аммиака приливали бидистиллированную воду для получения 1 М раствора. Осаждение вели с постоянным контролем pH и перемешиванием магнитной мешалкой. В результате образовалась белая взвесь, которая свидетельствует об успешном проведении реакции. Далее, следует декантирование и множественные промывки продукта бидистиллированной водой до отрицательной реакции на дифениламин. Дифениламин реагирует на нитрат-ионы окрашиванием в синий цвет. Заключительным этапом следует сушка при 50 °C [9].

Выпадение осадка происходило по следующим реакциям:



После получения образцов был сделан рентгенофазовый анализ (РФА) для сравнения известных рентгенограмм $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ с неизвестными $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$. Рентгенограммы снимали на дифрактометре Equinox 2000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). Расшифровка дифрактограмм проводилась в программе Match! (2003-2015 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany).

В результате всех синтезов были получены рентгеноаморфные порошки. Чтобы добиться нужной фазы все образцы были подвергнуты термической обработке. Перед термической обработкой в керамических тиглях, образцы были

перемолоты в мелкий порошок в ступке. Образцы выдерживались по 5 часов в муфельных печах при температурах 700, 1000, 1100 и 1200 °C. После остывания в печах образцы сразу были исследованы РФА (рис. 1, 2).

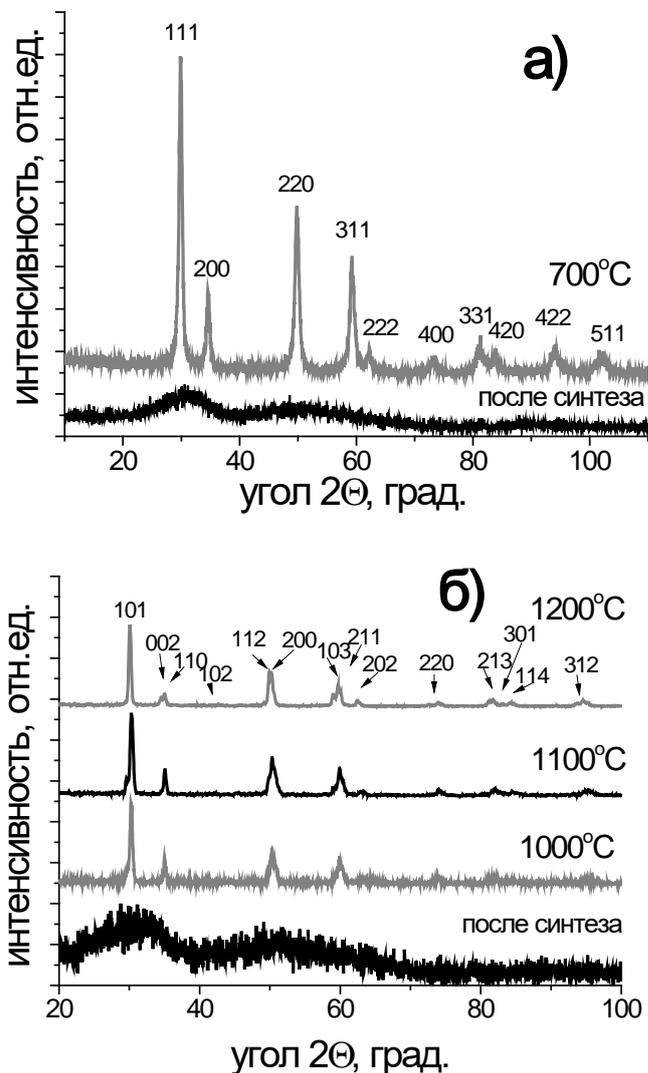


Рисунок 1. Рентгенограммы образцов номинального состава $\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$ (а) и $\text{Zr}_{0,85}\text{Sc}_{0,15}\text{O}_{1,925}$ (б), осажденных из растворов нитратов с последующей термической обработкой.

В образцах, стабилизированных иттрием, при номинальном содержании Y_2O_3 15 мол.% (рис. 1а) уже при 700 °C кристаллизуется кубическая фаза ($Fm\bar{3}m$). При номинальном содержании Y_2O_3 5 мол.% (рис. 2а) кристаллизуется две фазы – кубическая ($Fm\bar{3}m$) и тетрагональная ($P42/nmc$). Рентгенограммы этих фаз очень близки и хорошо разделяются только при высоких углах. Такие результаты полностью соответствуют известной фазовой диаграмме $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, таким образом, методика подтвердила свою корректность.

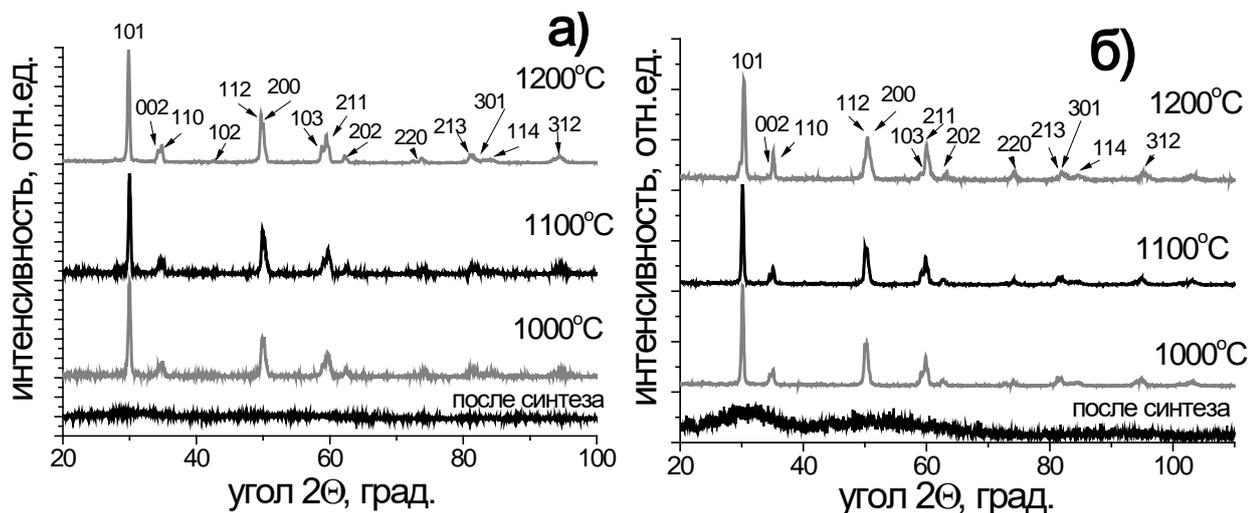


Рисунок 2. Рентгенограммы образцов номинального состава $Zr_{0,95}Y_{0,05}O_{1,975}$ (а) и $Zr_{0,95}Sc_{0,05}O_{1,975}$ (б), осажденных из растворов нитратов с последующей термической обработкой.

В образцах, стабилизированных скандием, при номинальном содержании Sc_2O_3 как 5, так 15 мол.% (рис. 16 – рис. 26) кристаллизуются две фазы – кубическая ($Fm\bar{3}m$) и тетрагональная ($P42/nmc$).

Заключение

В ходе работы проверена корректность методики соосаждения из растворов нитратов порошков в системах $ZrO_2 - Y_2O_3$ и $ZrO_2 - Sc_2O_3$. Показано, что при номинальном содержании Y_2O_3 5 мол.% при температурах выше 700 °С кристаллизуются две фазы – кубическая и тетрагональная, а при 15 мол.% только кубическая фаза. При номинальном содержании Sc_2O_3 как 5, так 15 мол.% кристаллизуются две фазы – кубическая и тетрагональная.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, Госзадание FSSM-2020-0005.

Список литературы

1. Шукшин В.Е. Спектроскопические генерационные свойства разупорядоченных кристаллов, активированных ионами Yb^{3+} // Труды Института Общей Физики им. А.М. Прохорова. 2008. Т. 64. С. 3-48
2. Duwez P., Brown J.F.H., Odell F. The Zirconia-Yttria System // Journal of the Electrochemical Society. 1951. V. 98. P.360-361.
3. Scott H.G. Phase relationship in the zirconia-yttria system // Journal of Material Science. 1977. V.12. №2. P.1531-1532
4. Борик М.А., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Попов П.А., Милович Ф.О., Табачкова Н.Ю. Теплопроводность монокристаллов твердых

растворов на основе ZrO_2 , стабилизированных оксидами скандия и иттрия, в интервале температур 50–300 К // Физика твердого тела. 2018. Т. 60, вып. 12. С. 2478-2482.

5. Borik M.A., Bredikhin S.I., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Panov V.A., Ryabochkina P.A., Seryakov S.V., Tabachkova N.Yu. Melt growth, structure and properties of $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ solid solution crystals ($x=0.035-0.11$) // Journal of Crystal Growth. 2016. V. 443. P. 54-61.

6. Агаркова Е.А., Борик М.А., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Осико В.В., Табачкова Н.Ю. Структура, механические и транспортные свойства кристаллов диоксида циркония, частично стабилизированного оксидами скандия и иттрия // Неорганические материалы. 2019. Т. 55, № 7. С. 793–798.

7. Белоус А.Г., Вьюнов О. И., Gunes V., Bohnke O. Ионная и электронная проводимость оксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия и скандия // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 12. С. 1333–1340.

8. Spiridonov F. M., Popova L. N., Popil'skii R. YA. On the Phase Relations and the Electrical Conductivity in the System $ZrO_2 - Sc_2O_3$ // Journal Of Solid State Chemistry. 1970. V. 2. P.432-433.

9. Кескинова М.В., Константинова Д.А., Мякин С.В., Федоренко Н.Ю., Сычев М.М. Сравнительное исследование люминофоров в системе $ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3$, полученных методами мокрого смешения и совместного осаждения с последующей СВЧ-обработкой // Физика и Химия Стекла. 2021. Т. 47, № 1. С. 93–99.

УДК 666.9-13

Дьяконов В.А., Нефедова Н.В., Араканцева Д.Ю., Морозов А.Н.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дьяконов Виктор Александрович - кандидат технических наук, инженер; konferencii.stati@bk.ru.

Нефедова Наталья Владимировна - кандидат технических наук, доцент кафедры кафедры ТНВ и ЭП ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Араканцева Дарья Юрьевна - магистрант 2-го года обучения кафедры ТНВ и ЭП ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Морозов Александр Николаевич - кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры ТНВ и ЭП ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

В статье рассмотрены результаты исследования свойств оксидных дисперсных катализаторов состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-CeO}_2$ получаемых гидротермальным разложением нитратов соответствующих металлов. Приведены результаты термогравиметрических исследований смесей прекурсоров, текстурные исследования поверхности полученных катализаторов и результаты сравнительных испытаний катализаторов на активность.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, катализаторы деструкции озона, оксидные катализаторы

RESEARCH OF PROPERTIES OF PHOSPHATE BINDERS AND COMPOSITE MATERIALS BASED ON IT

Dyakonov V.A., Nefedova N.V., Arakanceva D.Yu., Morozov A.N.

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

This work is devoted to the study of the properties of oxide disperse catalysts of the composition $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-CeO}_2$ obtained by hydrothermal decomposition of nitrates of the corresponding metals. The results of thermogravimetric studies of mixtures of precursors, texture studies of the surface of the obtained catalysts, and the results of comparative tests of catalysts for activity are presented.

Keywords: hydrothermal synthesis, ozone destruction catalysts, oxide catalysts.

Введение

Разработка высокоэффективных гетерогенных каталитических дисперсных систем все еще является актуальной проблемой химической технологии. К современным катализаторам предъявляется достаточно широкий спектр требований в части эксплуатационных свойств, включающий в себя требования по высокой каталитической активности в широком диапазоне температур, длительный срок эксплуатации, повышенную стойкость к каталитическим ядам, механическую прочность, технологичность изготовления при невысокой стоимости. В настоящее время наиболее широкое применение нашли методы получения оксидных катализаторов, такие как сплавление каталитически активных компонентов (плавленные катализаторы), осаждение щелочами смесей гидроксидов из водных растворов соответствующих солей (осажденные катализаторы), нанесение на пористые поверхности различных насадок каталитически активных компонентов (нанесенные катализаторы).

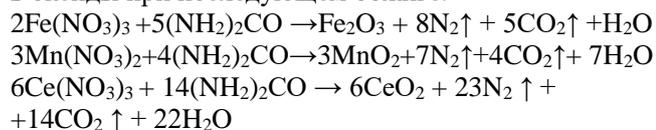
Одним из актуальных направлений развития катализа является создание эффективных низкотемпературных катализаторов деструкции озона [1-7]. В работах [2-3] рассматривается метод получения нанесенных катализаторов с активным слоем серебра. Оптимизация температурно-временных режимов и других технологических параметров получения катализаторов, рассмотренных в работах [4-6] является важным фактором влияющим на активность катализаторов. Обширные исследования в области синтеза катализаторов привели к применению новых

подходов при синтезе катализаторов, такие как методы механоактивации дисперсных каталитических систем [7]. Многокомпонентность разрабатываемых составов, включающих промоторы разного назначения и химической природы, затрудняет получение однородного состава в перечисленных способах синтеза катализаторов. Одним из возможных путей получения однородных катализаторов, обладающих развитой поверхностью, является гидротермальный способ синтеза. Отличительными особенностями данного способа являются синтез смесевых многокомпонентных систем в слое жидкости препятствующей, спеканию частиц, а соответственно снижению поверхности, а также препятствующей разделению осадению компонентов катализатора. В рамках данной работы рассмотрен гидротермальный способ синтеза катализатора деструкции озона, приведены результаты исследования поверхности полученного катализатора и результаты испытания его на активность.

Экспериментальная часть

Для выполнения гидротермального синтеза катализатора состава $\text{Fe}_2\text{O}_3(40\text{мас.}\%)\text{-MnO}_2(40\text{мас.}\%)\text{-CeO}_2(20\text{мас.}\%)$ был приготовлен концентрированный раствор нитратов соответствующих металлов и карбамида. Полученным раствором были заполнены ампулы из кварцевого стекла с последующим заплавлением. Гидротермальный синтез катализатора производился при температуре 250°C с выдержкой при температуре в течение 1 ч. В процессе

гидротермального нагрева в ампулах протекали реакции с образованием осадков состоящих из смеси гидроксидов перечисленных металлов, переходящих в оксиды при последующем обжиге.



Для определения ориентировочных температур протекания реакций был проведен термогравиметрический анализ смесей нитратов железа, марганца, церия с карбамидом при темпе нагрева 5°С/мин, в инертной среде при атмосферном давлении, результаты которого представлены на термограмме приведенной на рисунке 1.

По приведенной на рисунке 1 термограмме видно, что максимальные скорости реакции разложения смесей нитратов с карбамидом протекают при температурах, не превышающих 257°С (кривая $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_2)_2\text{CO}$). Однако, учитывая, что в ампулах соли находятся в водных растворах, то температуры протекания этих процессов ниже и для проведения гидротермального синтеза была выбрана температура 250°С.

В результате протекания процесса получены дисперсные порошки обладающие развитой поверхностью, что видно по микрофотографии на рисунке 3 и полученной зависимости удельной поверхности катализатора от температуры обжига показанной на рисунке 4.

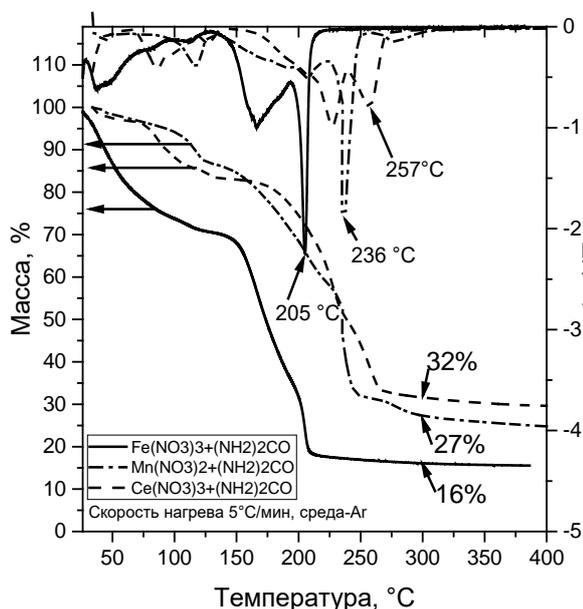


Рис. 1 - ТГА анализ смеси нитратов с $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

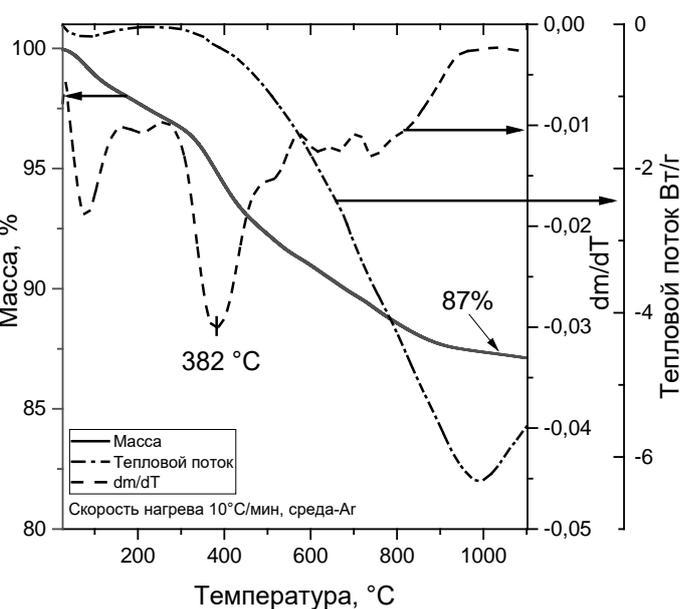


Рис.2 - ТГА анализ осадка полученного гидротермальным способом

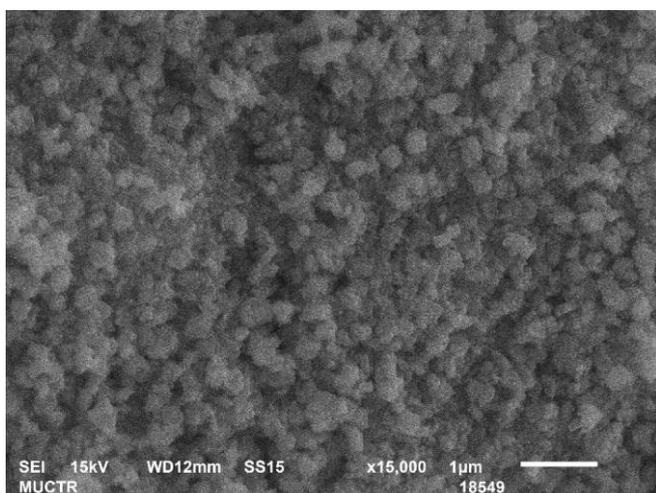


Рис. 3- Микрофотография поверхности катализатора

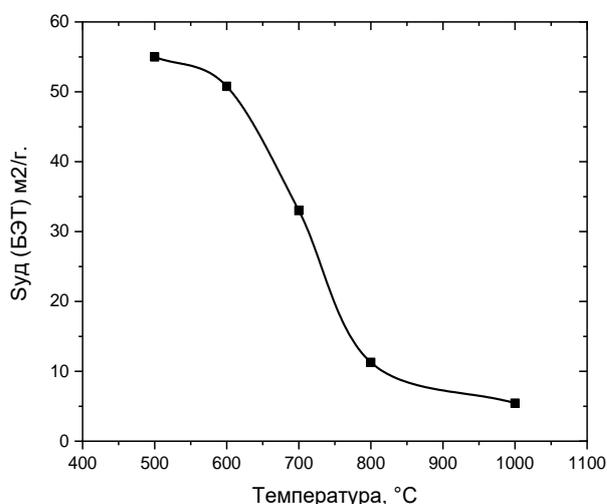


Рис.4 - Зависимость удельной поверхности катализатора от температуры обжига.

Оптимальная температура обжига осажденной смеси выбиралась из данных термогравиметрии представленной на рисунке 2 и результатов определения удельной поверхности (БЭТ) в зависимости от температуры обжига смеси. По приведенной на рисунке 2 термограмме видно, что остаток после нагрева на 1000°C составляет 87%, что говорит о высоком содержании оксидов в полученной смеси, а также видно, что не прореагировавшие исходные вещества и гидроксиды в смеси переходят в оксиды при температурах до 382 °С. Поглощение тепла при температурах превышающих ~500° в виде эндотермического пика на кривой теплового потока и снижение площади удельной поверхности предположительно связано с протекающими реакциями образования ферритов церия и марганца. Учитывая вышеизложенное, температура обжига полученной смеси была выбрана 500°C, которая позволила сохранить развитую поверхность катализатора и, в тоже время, завершить процессы образования оксидных форм компонентов катализатора.

Сравнительные активности полученного катализатора при разных температурах оценивались по остаточному содержанию озона в газовой смеси, измеренному методом обратной йодометрии, результаты измерений и расчет активностей по формуле 1, представлены на рисунке 5.

$$\alpha = \frac{m(\text{O}_3)_{\text{х.х.}} - m(\text{O}_3)_{\text{кат}}}{m(\text{O}_3)_{\text{х.х.}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где, $m(\text{O}_3)_{\text{х.х.}}$ -масса прошедшего озона без катализатора, $m(\text{O}_3)_{\text{кат}}$ -масса прошедшего озона через катализатор,

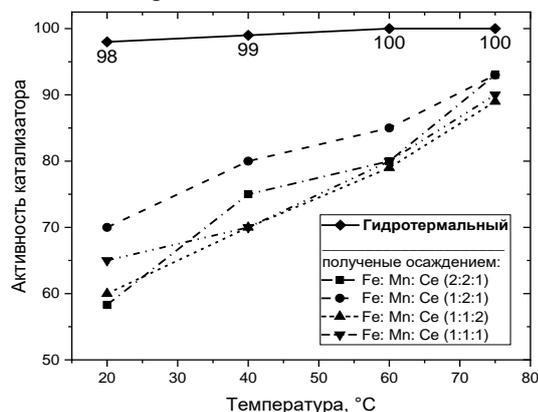


Рис.5 Сравнительная зависимость активностей катализаторов от температуры

Заключение

По приведенным зависимостям активности видно, что катализатор состава $\text{Fe}_2\text{O}_3(40\text{мас.}\%)-\text{MnO}_2(40\text{мас.}\%)-\text{CeO}_2$, полученный гидротермальным способом, существенно превосходит железо-марганцево-цериевые катализаторы полученные по традиционной технологии.

Список литературы

- 1) Винникова С.А., Говоруха Е.Р., Антонюк М.Н., Петров А.Ю., Дьяконов В.А., Чашин В.А., Нефедова Н.В. Каталитическая термодеструкция озона // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы. Материалы III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием. Ответственные редакторы Е.Г. Хайкина, И.Ю. Котова. 2017. С. 190-192.
- 2) 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 // Успехи в химии и химической технологии. -2017. Т. 31. № 6 (187). С. 87-89.
- 3) Винникова С.А., Говоруха Е.Р., Дьяконов В.А., Чашин В.А., Нефедова Н.В. Термодеструкция озона на серебряных катализаторах //Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 3 (172). С. 66-68.
- 4) Лопатина М.М., Ханмурзина Е.А., Петров А.Ю., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В. Влияние условий синтеза на активность катализаторов на основе феррита кобальта //Успехи в химии и химической технологии. -2019. Т. 33. № 8 (218). С. 21-23.
- 5) Говоруха Е.Р., Винникова С.А., Петров А.Ю., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В. Твердофазные методы синтеза катализаторов очистки отходящих газов //Успехи в химии и химической технологии. - 2018. Т. 32. № 3 (199). С. 11-13.
- 6) Лопатина М.М., Кошелева К.А., Ханмурзина Е.А., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В. Влияние условий термолитиза на процесс формирования оксидного катализатора на основе феррита калия //Успехи в химии и химической технологии. -2020. Т.34. № 4 (227). С. 34-36.
- 7) Ханмурзина Е.А., Лопатина М.М., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В. Применение механоактивации в синтезе катализаторов на основе феррита никеля и ее влияние на их активность // Успехи в химии и химической технологии. -2020. -Т. 34. № 4 (227). С.106-108.

УДК 546.824-31

Золотарев Д.Ю., Морозов А.Н.

ГАЗОФАЗНЫЙ МЕТОД ДОПИРОВАНИЯ НАНОТРУБОК ДИОКСИДА ТИТАНА МЕДЬЮ

Золотарев Дмитрий Юрьевич, студент группы Н-41 кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева
Морозов Александр Николаевич, к.х.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева,
iMOROZOV@gmail.com

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Россия, Москва
125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9

Представлен новый метод допирования медью в газовой фазе НТ TiO₂, получаемых анодированием металлического титана. Показано, что предложенный подход допирования не приводит к изменению исходной высокоорганизованной структуры пленок TiO₂. Определено влияние температуры процесса допирования на содержание меди в получаемых образцах. Максимальная концентрация меди 2.85±0.15% была получена при температуре допирования 200°C и продолжительности 60 минут.

Ключевые слова: допирование, диоксид титана, медь, нанотрубки, анодирование, газофазный процесс

GAS-PHASE METHOD FOR DOPING TITANIUM DIOXIDE NANOTUBES WITH COPPER

Zolotarev D.Yu., Morozov A.N.

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

A new method of doping with copper in the gas phase of TiO₂ NTs obtained by anodizing metallic titanium is presented. It is shown that the proposed doping approach does not lead to a change in the initial highly organized structure of TiO₂ films. The influence of the temperature of the doping process on the copper content in the obtained samples was determined. The maximum copper concentration of 2.85±0.15% was obtained at a temperature of 200°C and a doping time of 60 minutes.

Key words: doping, titanium dioxide, copper, nanotubes, anodizing, gas-phase process

Композитные пленки на основе нанотрубок (НТ) TiO₂, получаемых анодированием металлического титана [1], представляют большой интерес для таких направлений как сенсорики, катализ и фотоника. Повышенное внимание к данному объекту связано с его высокоупорядоченной нанотрубчатой структурой и возможностью управлять размерами НТ TiO₂, что открывает перспективу получения материалов с заданными свойствами и функциями. На сегодняшний день основным направлением получения композитов на основе НТ TiO₂ является нанесение на их поверхность металлических или полупроводниковых наночастиц. Для получения подобных систем используются методы мокрой химии, которые приводят к частичному закрытию пор, а также к разрушению упорядоченной структуры пленок TiO₂ [2]. Кроме того, низкая химическая стабильности и слабая адгезия нанесенной фазы способствует малой операционной стабильности подобных систем, что сильно ограничивает их применение в жидкофазных процессах. В связи с этим, для получения композитных материалов с необходимыми для практического применения свойствами предпочтительнее является допирование кристаллической структуры TiO₂ атомами 3d-, 2p-элементов.

Природа используемой легирующей добавки во многом определяет будущее прикладное назначение получаемого материала. Для улучшения фотокаталитической активности диоксида титана одной из наиболее эффективных добавок является

медь. Ранее был разработан метод допирования НТ TiO₂ в сольвотермальных условиях с контролируемым содержанием меди от 0 до 3.87±0.19% [3]. Однако, данный метод синтеза имеет ряд существенных недостатков, одним из которых является формирование на поверхности НТ TiO₂ оксидных форм меди в виде наночастиц. Другим недостатком является то, что методы жидкой химии не соответствуют основным положениям экологического направления «зеленая химия». В связи с этим разработка новых методов допирования НТ TiO₂ атомами меди является перспективной областью исследований.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния температуры газофазного процесса допирования НТ TiO₂ медью на морфологию и состав получаемых образцов.

Исходные пленки из НТ TiO₂ были получены путем анодирования металлического титана марки ВТ1-00 при постоянном напряжении 60 В и температуре электролита 25°C. В качестве электролита использовали этиленгликоль, содержащий 0.5 мас.% NH₄F и 4 мас.% H₂O. Продолжительность анодирования составляла 3 часа [1]. Допирование НТ TiO₂ медью проводили из газовой фазы при давлении 1000 Па и температурах от 80 до 200°C. В качестве прекурсора меди использовали ацетилацетонат меди II (Cu(acac)₂). Кристаллизацию синтезированных пленок осуществляли путем термической обработки при температуре 450°C в потоке воздуха

Исследования морфологии полученных образцов осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6510 LV («JEOL», Япония). Содержание меди в образцах определяли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой XSERIES 2 («Thermo Scientific», США).

На рис. 1 представлены микрофотографии СЭМ участка поверхности и скола образца, полученного при температуре допирования 200°C.

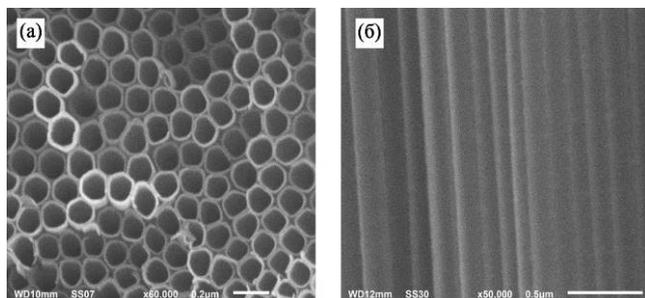


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ поверхности (а) и скола (б) пленки NT Cu-TiO₂, полученной при температуре синтеза 200°C

Видно, что полученные пленки состоят из НТ с высокой степенью гексагональной самоорганизации. Стоит отметить, что НТ имеют очень узкое распределение по размерам. Согласно микрофотографиям скола пленки (рис. 1б), НТ являются однородными по всей длине, а их внешняя поверхность является абсолютно гладкой. С помощью СЭМ показано, что в результате допирования НТ TiO₂ медью из газовой фазы не происходит изменение высокоорганизованной структуры исходных пленок.

На рис. 3 представлены зависимости содержания меди в образцах НТ Cu-TiO₂ от температуры газозафазного процесса допирования.

Как видно, с увеличением температуры допирования наблюдается увеличение скорости допирования НТ TiO₂ медью. Максимальная концентрация меди 2,85±0,15% была получена при температуре 200°C и продолжительности допирования 60 минут. Из данных, представленных на рис. 2, можно заключить, что, изменяя температуру газозафазного процесса допирования, можно контролировать массовое содержание меди в образцах НТ Cu-TiO₂.

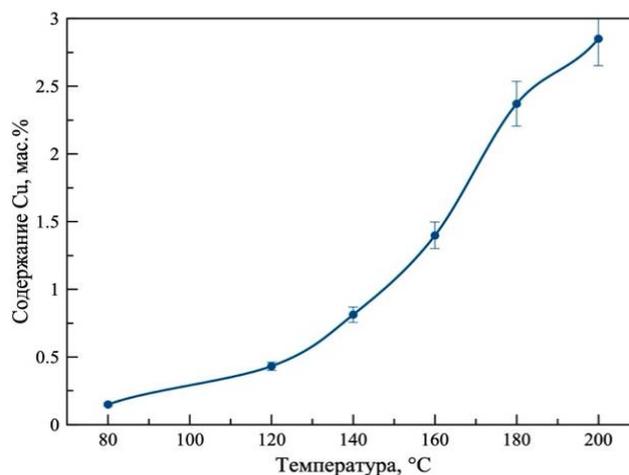


Рис. 2. Зависимость содержания меди в образцах НТ Cu-TiO₂ от температуры газозафазного процесса

В ходе выполнения настоящего исследования разработан новый экологически чистый метод допирования аморфной матрицы из НТ TiO₂ атомами меди из газовой фазы при пониженном давлении. Построена зависимость содержания меди в образцах НТ Cu-TiO₂ от температуры газозафазного процесса допирования. С помощью СЭМ показано, что предложенный метод допирования не приводит к изменению высокоорганизованной нанотрубчатой структуры исходных пленок TiO₂.

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева по гранту Минобрнауки РФ №13.ЦКП.21.0009.

Список литературы

1. Морозов А.Н., Денисенко А.В., Михайличенко А.И., Чайка А.Ю. Влияние состава электролита на морфологию пленок диоксида титана, получаемых анодированием титана в ячейке с циркуляционным перемешиванием // Нанотехнологии в России 2019. Т.14. №9-10. Р. 52-58.
2. Mikhailichenko A.I., Denisenko A.V., Morozov A.N., Yablonovsky E.V., Abin R.K., Vasiliev A.S. Synthesis of Cu₂O/TiO₂ Composite Photocatalysts for Wastewater Treatment // Ecology and Industry of Russia. 2020. V.24. №3. P. 34.
3. Morozov A.N., Thant Zin Phy, Vasil'ev A.S., Ivanov P. I., Averin A.A. Morphology and optical properties of spatially-ordered copper- and fluorine-doped titanium-dioxide films // Glass and Ceramics. 2020. V.77. № 5–6, P. 231-235.

УДК 66.087.4; 546.711

Иванова А.В., Чечерина А.Ю., Стоянова А.Д.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОТАЦИОННОГО МЕТОДА ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ МАРГАНЦА

Иванова Арина Витальевна, студент бакалавриата 4 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;
Чечерина Анастасия Юрьевна, студент магистратуры 1 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;
Стоянова Алёна Дмитриевна, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; milyutina_alena_rhtu@mail.ru.
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, домовладение 20

Экспериментально изучен сорбционный процесс очистки водного раствора от ионов марганца (II) на порошковом активированном угле марки ОУ-Б. Показаны результаты процесса электрофлотационного извлечения ионов марганца (II) в присутствии активированного угля ОУ-Б и поверхностно-активных веществ различной природы.

Ключевые слова: марганец, электрофлотация, углеродные материалы, активированный уголь, водные растворы.

INVESTIGATION OF THE FLOTATION METHOD OF PURIFICATION OF AQUEOUS SOLUTIONS FROM MANGANESE IONS

Ivanova A.V., Chicherina A.Yu., Stoyanova A.D.

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

The sorption process of purification of an aqueous solution from manganese (II) ions on powdered activated carbon of the OU-B brand has been experimentally studied. The results of the process of electroflotation extraction of manganese (II) ions in the presence of activated carbon OU-B and surfactants of various nature are shown.

Keywords: manganese, electroflotation, carbon materials, activated carbon, aqueous solutions.

Введение

Главный водопотребитель на Земле является человек. Люди каждый день используют воду для своих нужд: для питания, для личной гигиены, в сельском хозяйстве, для различного производства, для выработки тепло- и электроэнергии. Стоит отметить, что вода является очень важным источником питания не только для каждого человека, но и для любого другого живого организма (растения, животные и др.), поэтому необходимо уделять большое внимание к качеству воды. Показатели воды в водостоках зависят во многом от несанкционированных сбросов сточных вод промышленными предприятиями, такими как гальванические, металлургические, горнорудные, лакокрасочные и др. производства.

Наиболее опасны в природных и сточных водах ионы тяжелых металлов. Одним из таких металлов является марганец. Предельно допустимая концентрация марганца в питьевой воде и воде для бытового использования на территории Российской Федерации составляет 0,1 мг/л. Повышение его концентрации влечёт за собой тяжелые последствия для здоровья организма человека [1].

Для человека и животных марганец прежде всего влияет на работу нервной системы. Он контролирует репродуктивные возможности организма, способствует выделению инсулина и обмену жиров и углеводов [2]. Избыток марганца опасен для

человека: накопление этого металла в организме также сказывается на центральной нервной системе и может привести к одному из самых тяжелых заболеваний - болезни Паркинсона [2].

Существует большое количество методов очистки сточных вод от ионов марганца (II). В настоящее время наиболее известными методами очистки сточных вод от ионов марганца являются: окисление, аэрация, экстракция, биоизвлечение, сорбция, мембранная очистка и др. [3, 4]. В том числе зачастую для очистки сточных вод промышленных предприятий используют сорбционный метод с применением активированных углей различных фракций (порошки, гранулы и др.). Однако в настоящий момент извлечение отработанных порошковых сорбентов из водных растворов является актуальной технологической задачей.

Комплексная очистка сточных вод методами сорбции на различных активированных углях и электрофлотации является одним из наиболее универсальных и эффективных способов очистки сточных вод от ионов марганца (II). Данные методы извлечения позволяют достичь высокой степени очистки одновременно и от загрязнений ионов Mn^{2+} , и от частиц порошкового угля малых размеров при минимальных затратах времени и энергоресурсов.

Цель данной работы заключалась в исследовании электрофлотационного метода очистки водных

растворов, содержащих ионы марганца, в присутствии активированного угля ОУ-Б.

Методическая часть

Объектом исследований являлся водный раствор, содержащий ионы марганца (II). В качестве добавок использовались поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы: анионный NaDDS; катионный Катинол; неионогенный Triton X-100. В качестве сорбе

В качестве порошкового сорбента в работе использовался активированный уголь марки ОУ-Б, удельная поверхность которого составляет $825 \text{ м}^2/\text{г}$, а общий объем пор $0,654 \text{ см}^3/\text{г}$, в том числе микропоры – $0,408$.

Сорбционные испытания проводили в статическом режиме при постоянном перемешивании модельного раствора, содержащего ионы Mn^{2+} (100 мг/л), с сорбентом в течении определенного времени. По истечению времени раствор отстаивали и фильтровали (фильтр «Синяя лента»). Из полученного фильтрата готовили пробу для определения остаточной концентрации ионов марганца (II) на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА.

Для проведения экспериментов электрофлотационного извлечения в зависимости от цели исследования в колбу объемом 500 мл вводили рассчитанные количества следующих веществ (с последующим разбавлением дистиллированной водой до метки):

1. модельный водный раствор соли $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($c(\text{Mn}^{2+}) = 0,1 \text{ г/л}$);
2. ПАВ ($0,1 \text{ г/л}$);
3. фоновый электролит NaNO_3 (1 г/л).

Электрофлотационное извлечение ионов марганца и частиц ОУ-Б проводили в непроточном электрофлотаторе с нерастворимым титановым анодом с активным металлооксидным покрытием на основе диоксида рутения.

Эффективность электрофлотационного извлечения α , % ионов марганца (II) рассчитывали по формуле (2):

$$\alpha = \frac{c_0 - c_1}{c_0} * 100\%, \quad (2)$$

где c_0 и c_1 – начальная и конечная концентрация Fe^{3+} , мг/л .

Экспериментальная часть

Проведенные эксперименты сорбции позволили установить оптимальное время достижения равновесия сорбционного извлечения марганца из водных растворов на порошкообразном активном угле ОУ-Б (Рисунок 1).

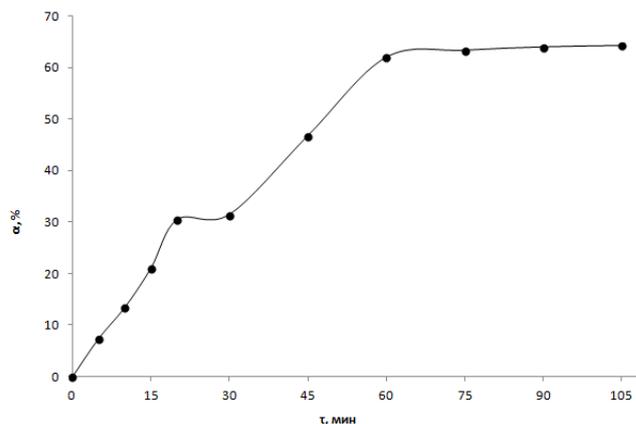


Рисунок 1 – Кинетическая зависимость степени извлечения ионов марганца (II) из водного раствора на порошковом активированном угле ОУ-Б методом сорбции:

Условия эксперимента: $\text{pH} = 3$, $c(\text{Mn}^{2+}) = 100 \text{ мг/л}$, $V_{\text{р-ра}} = 40 \text{ мл}$, $m(\text{ОУ-Б}) = 0,3 \text{ г}$

Проведенные исследования в статических условиях показали, что равновесие достигается в течение 60 мин : значение сорбционной способности достигало $11,5 \text{ мг/г}$, степени извлечения – 62% . При дальнейшем увеличении времени до 105 мин степени извлечения ионов марганца (II) не превышала 65% .

Далее были проведены исследования процесса электрофлотационного извлечения ионов Mn^{2+} из водных растворов, стабилизированных ПАВ анионной, катионной и неионогенной природы, в присутствии частиц порошкового активированного угля ОУ-Б (рисунок 2).

Мишурина О.А. в своей работе исследовала фазовый состав извлекаемой дисперсной фазы марганца электрофлотационным процессом. По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что основными фазами образующегося марганецсодержащего осадка являются соединения типа $\text{MnO}(\text{OH})$ и $\text{MnO}(\text{OH})_2$ [5].

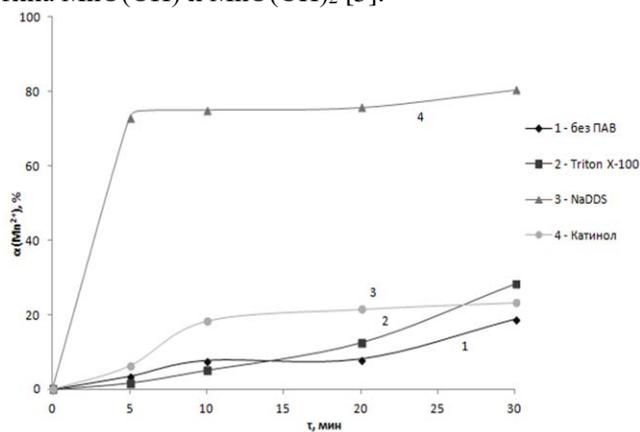


Рисунок 2 – Кинетические зависимости степени извлечения Mn^{2+} из водного раствора в присутствии частиц угля ОУ-Б и ПАВ различной природы: 1 - без добавления ПАВ; 2 - Triton X-100; 3 - NaDDS; 4 - Катинол

Условия эксперимента: $\text{pH} = 10$, $c_0(\text{Mn}^{2+}) = 100 \text{ мг/л}$, $V_{\text{р-ра}} = 500 \text{ мл}$, $m(\text{ОУ-Б}) = 0,3 \text{ г}$, $c(\text{NaNO}_3) = 1 \text{ г/л}$, $i_v = 0,4 \text{ А/л}$, $c(\text{ПАВ}) = 0,1 \text{ г/л}$

Из полученных экспериментальных данных можно отметить, что добавление катионного ПАВ Катинол и неионогенного ПАВ Triton X-100 практически не оказывает никаких положительных воздействий на извлечение ионов Mn^{2+} . В тоже время влияние анионного ПАВ NaDDS заметно уже после 5 минут электрофлотации: степень извлечения Mn^{2+} достигает 73%. В водном растворе ионы марганца(II) извлекаются на 80,3% за 30 минут процесса в присутствии ПАВ анионной природы.

Заключение

Экспериментальные исследования извлечения ионов марганца (II) позволили заключить, что метод сорбции позволяет извлекать ионы марганца (II) на 65%. Тогда как при использовании электрофлотационного метода можно извлечь до 83% ионов марганца в присутствии активированного угля и ПАВ анионной природы. Таким образом для очистки сточных вод рекомендуется использовать комплексный метод, сочетающий в себе сорбцию на порошковом активированном угле и электрофлотацию в присутствии анионного ПАВ.

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева по гранту Минобрнауки РФ № 13.ЦКП 21.0009.

Список литературы

1. Гусева Т.В., Молчанова Я.П., Заика Е.А., Лебединская Л.А., Бабкина Э.И., Виниченко В.Н., Сурнин В.А., Иванов С.Г. Гидродинамические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005. – 176 с.
2. Швец Н.И., Сидорова К.А. Физиолого-экономические особенности марганца и его влияние на человека // Сборник статей II всероссийской (национальной) научно-практической конференции «Современные научно-практические решения в АПК». Государственный аграрный университет Северного Зауралья. – 2018. – С. 66-70.
3. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. – Москва: Изд. Стройиздат, 1975. – 176 с.
4. Беликов С.Е., Хохрякова Е.А., Резник Я.Е. Водоподготовка: Справочник. – Москва: Изд. Акватерм, 2007. – 240 с.
5. Мишурина, О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.13 : защищена 08.07.2010 / Мишурина Ольга Алексеевна. Магнитогорск, 2010. 153 с.

УДК 661.783/.789: 661.143

Ковалева В.В., Казьмина К.В., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ БОР-СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ С 8-ОКСИХИНОЛИНОМ В РАСТВОРАХ

Ковалева Владислава Витальевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры химии и технологии кристаллов, kovalyovavlada@gmail.com

Казьмина Ксения Вадимовна – аспирант 4-го года обучения кафедры химии и технологии кристаллов, kazmina.k.v@muctr.ru.

Аветисов Роман Игоревич – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии кристаллов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Аветисов Игорь Христофорович – доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии кристаллов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Проведены исследования по образованию люминесцентных комплексов на основе бора и 8-оксихинолина в растворах изопропилового спирта и тетрагидрофурана при разных температурах. Установлено, что в растворе изопропилового спирта в зависимости от температуры синтезируются два типа люминесцентных соединений с максимумами спектров фотолюминесценции 422 ± 2 нм и 528 ± 4 нм. Показано, что эффективное протекание реакции синтеза в изопропиловом спирте начинается при температуре 45 °С, в то время как в растворе тетрагидрофурана реакция протекает практически мгновенно уже при температуре 30 °С. При этом в растворе тетрагидрофурана при всех температурах получается один люминесцентный продукт с максимумом фотолюминесценции 533 ± 2 нм.

Ключевые слова: 8-оксихинолин, борная кислота, высокочистые вещества, люминесценция

SOLUTION SYNTHESIS OF LUMINESCENT BORON-BASED COMPLEXES WITH 8-OXYQUINOLINE

Kovaleva Vlada, Kazmina Ksenia., Avetisov Roman, Avetissov Igor.

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

The formation of luminescent complexes based on boron and 8-hydroxyquinoline in solutions of isopropyl alcohol and tetrahydrofuran at different temperatures have been investigated. It has been established that, depending on the temperature, two types of luminescent compounds are synthesized in an isopropyl alcohol solution with photoluminescence spectrum maxima at 422 ± 2 nm and 528 ± 4 nm. It has been shown that the effective course of the synthesis reaction in isopropyl alcohol begins at a temperature of 45 °C, while in a solution of tetrahydrofuran the reaction proceeds almost instantaneously already at a temperature of 30 °C. In this case, in a solution of tetrahydrofuran at all temperatures, a single luminescent product is obtained with a maximum photoluminescence of 533 ± 2 nm.

Key words: 8-hydroxyquinoline, boric acid, high pure substances, luminescence

Введение

Поиск новых способов получения высокоэффективных органических люминофоров является актуальной задачей, на решение которой направлены усилия сотен тысяч исследователей из разных стран мира. На кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева на протяжении последних 15 лет проводятся работы по разработке технологий органических металлокомплексных люминофоров для технологий органических электролюминесцентных диодных структур [1] и люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов различного назначения [2]. На сегодняшний день наибольший интерес представляют люминофоры, излучающие в видимой и ИК областях спектров. Первые интересны для создания приборов отображения информации [3] и осветительных устройств [4], тогда как ИК-

люминофоры находят широкое применение в медицине [5].

Одним из перспективных люминесцентных материалов является гибридный материал на основе кремнеземного аэрогеля с инкорпорированным в него металлорганическим люминофором LightSil [6]. Однако, масштабное производство такого материала осложняется высокой стоимостью производства высокочистого органического люминофора трис(8-оксихинолята)алюминия (Alq_3), которая достигает 100 тыс. долларов США за 1 кг препарата с химической чистотой 99,999 мас.%. В этой ситуации необходимо создание новых экономичных способов получения эффективных люминофоров. Одно из перспективных направлений представляет собой разработка одностадийных синтезов металлокомплексных люминофоров на основе 8-оксихинолина [7].

Настоящая работа явилась составной частью исследования по разработке технологии люминесцентных аэрогелей [8]. Мы исследовали процесс получения лиганд-центрированного бор-содержащего люминофора с 8-оксихинолином (8-Нq) в растворе изопропилового спирта.

Экспериментальная часть

При синтезе люминофорных материалов одно из требований к прекурсорам и исходным веществам – высокая химическая чистота. Поэтому в работе в качестве растворителя мы использовали изопропиловый спирт 2-С₃Н₇ОН (ИПС) (ОСЧ ТУ 6-09-07-1718-91, ООО «Компонент реактив»), дополнительно очищенный на роторном испарителе. Химическая чистота конечного продукта по данным

масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) составила 99,9953 мас.% (по 65 примесным элементам) (Рис. 1).

Борную кислоту (ОСЧ СТП ТУ КОМП 3-091-09, ООО «Компонент реактив») также подвергали дополнительной очистке путем перекристаллизации. Полученный продукт имел химическую чистоту 99,9991 мас.% (по 65 примесным элементам) (Рис. 2).

8-оксихинолин производства ООО «Компонент реактив» дополнительно очищали перекристаллизацией и вакуумной сублимацией. После такой очистки химическая чистота продукта составила 99,9999 мас.% (по 65 примесным элементам) (Рис. 3).

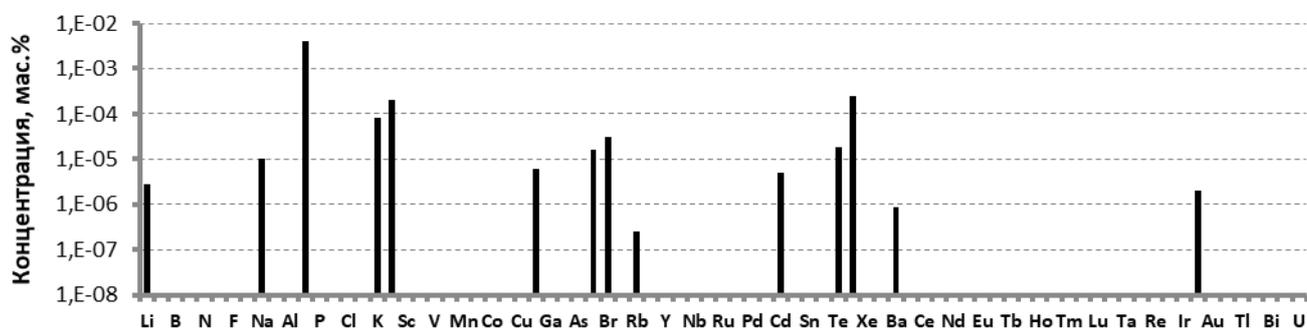


Рисунок 1. Результаты определения примесной чистоты изопропилового спирта по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой после дополнительной очистки.

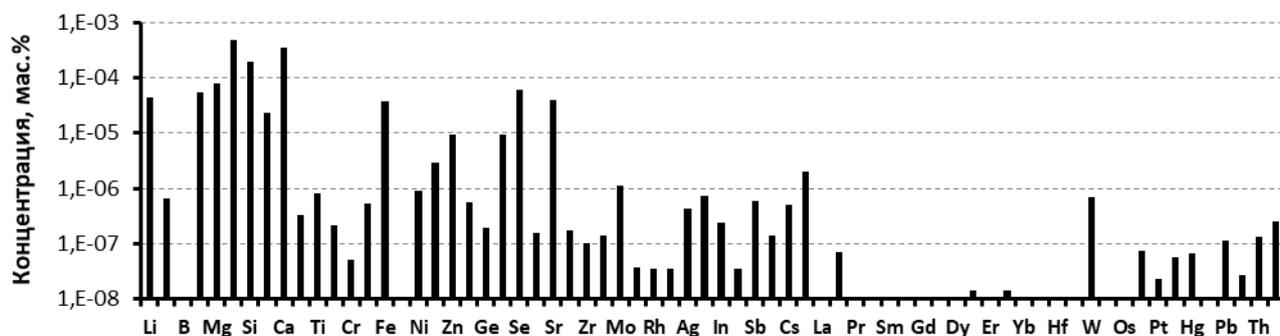


Рисунок 2. Результаты определения примесной чистоты Н₃ВО₃ по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой после дополнительной очистки.

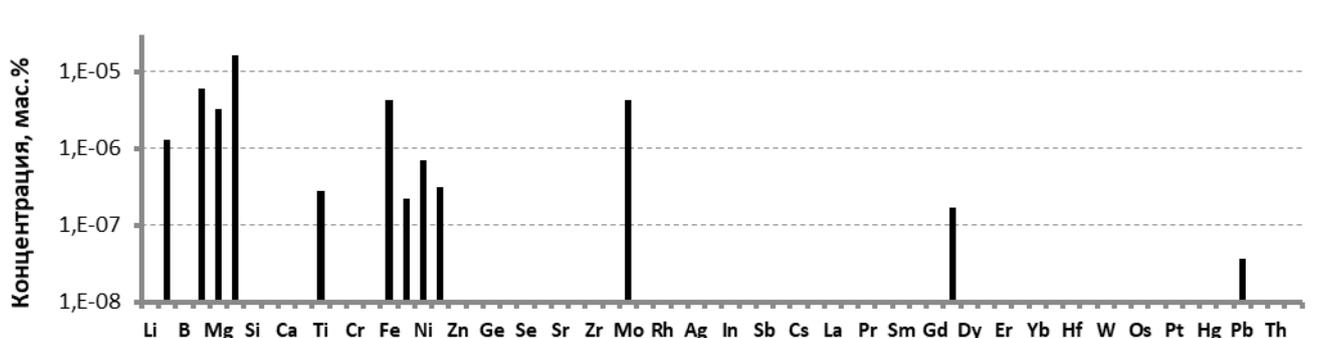


Рисунок 3. Результаты определения примесной чистоты 8-оксихинолина по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой после сублимационной очистки в вакууме.

С целью изучения кинетики взаимодействия раствора борной кислоты с 8-Нq сначала готовили раздельно растворы. Навеску борной кислоты (0,007 г) растворяли в 0,5 мл ИПС. Растворение проводили при 45 °С. Для интенсификации процесса растворения использовали термостатируемую ультразвуковую (УЗ) ванну. Процесс проводили 40-60 минут до полного растворения борной кислоты. Далее готовили раствор 8-Нq в ИПС. Для этого навеску 8-Нq (0,044 г) растворяли в 1 мл ИПС. Растворение также проводили при УЗ активации при температуре 45 °С с выдержкой 40-60 минут до полного растворения 8-Нq.

Приготовленные растворы порознь термостатировали в УЗ ванне до заданной температуры проведения реакции. Всего были проведены исследования при трех температурах 45 °С, 50 °С, 60 °С. Термостатированные растворы с помощью автоматической пипетки быстро переносились в кювету из кварцевого стекла, размещенную в специальном термостабилизируемом держателе для съемки спектров фотолюминесценции, который входил в комплект спектрофотометрического комплекса (Ocean Optics, США) в составе: светодиодный излучатель (365 нм), волоконно-оптическая система передачи светового сигнала, спектрофотометр QE65000. Съемку спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводили при перпендикулярном направлении возбуждающего и генерируемого излучения при накоплении сигнала в течение 20 секунд.

Установлено, что при 50 °С выдержка в течение 30 минут приводила в стабилизации интенсивности максимума ФЛ (Рис. 4).

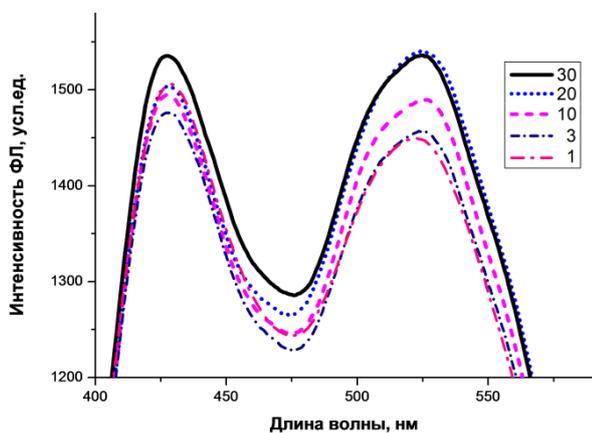


Рисунок 4. Динамика изменения спектров фотолюминесценции раствора (H_3BO_3+8-Nq) в изопропиловом спирте в зависимости от времени выдержки (легенда в минутах) при 50 °С ($\lambda_{exc}^{возб}=365$ нм).

Наиболее интересным оказался результат анализа спектров ФЛ, полученных при различных температурах проведения реакции. Оказалось, что при проведении реакции формируются два различных люминесцентных комплекса, отличающихся длинами волны ФЛ ($\lambda_{ФЛ}^{max}$). При этом переход от одной температуры к другой приводит к перераспределению

концентраций данных комплексов, о чем свидетельствует перераспределение интенсивностей полос ФЛ (Рис. 5-7).

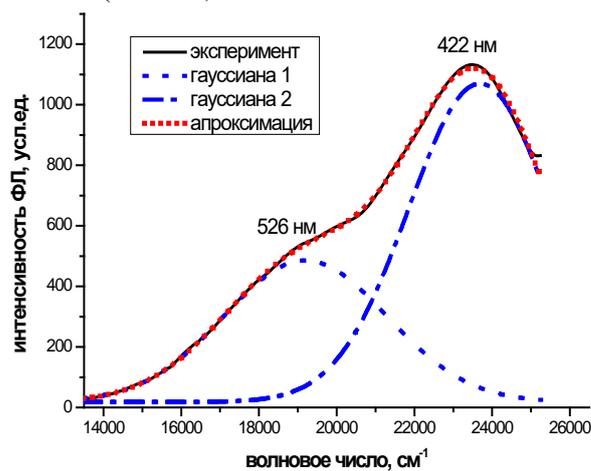


Рисунок 5. Спектр фотолюминесценции раствора (H_3BO_3+8-Nq) в изопропиловом спирте после 30 минут выдержки при 45 °С ($\lambda_{exc}^{возб}=365$ нм).

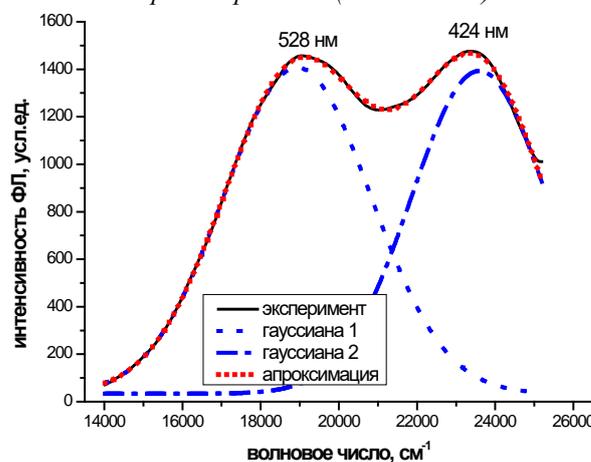


Рисунок 6. Спектр фотолюминесценции раствора (H_3BO_3+8-Nq) в изопропиловом спирте после 30 минут выдержки при 50 °С ($\lambda_{exc}^{возб}=365$ нм).

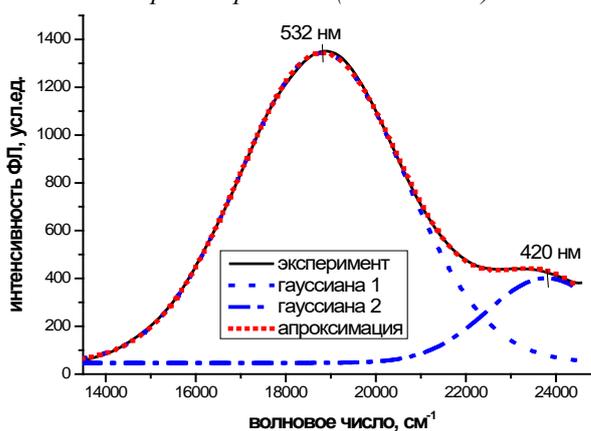


Рисунок 7. Спектр фотолюминесценции раствора (H_3BO_3+8-Nq) в изопропиловом спирте после 30 минут выдержки при 60 °С ($\lambda_{exc}^{возб}=365$ нм).

Разложение спектров ФЛ в энергетических координатах позволило определить, что один комплекс (тип I) характеризуется максимумом ФЛ $\lambda_{ФЛ}^{max} = 528 \pm 4$ нм, тогда как второй комплекс (тип II) имеет максимум ФЛ $\lambda_{ФЛ}^{max} = 422 \pm 2$ нм.

Известно, что комплексы 8-Нq с Al, Ga, In имеют целый ряд полиморфных модификаций, которые характеризуются различиями в структуре и их $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ различаются максимально на 50 нм [1]. В нашем случае различие составило почти 100 нм, что вряд ли можно объяснить формированием разных полиморфных модификаций. С учетом сложных полимерных образований на основе бор-оксидных группировок в жидкости можно предположить, что при разных температурах мы сталкиваемся с различной степенью координации борного комплекса с 8-Нq. Из литературы известно, что уменьшение массы координационного металла и количества лигандов для комплексов металлов с 8-Нq в общем случае приводит к уменьшению $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$. Так в ряду $\text{Alq}_3 \rightarrow \text{Caq}_2 \rightarrow \text{Liq}$ для схожих по структуре полиморфных модификаций мы видим закономерное смещение $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ 520 нм \rightarrow 465 нм \rightarrow 442 нм, соответственно. Таким образом, можно предположить, что бор в ряду $\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In}$, имея наименьшую молекулярную массу будет образовывать комплексы, характеризующиеся наименьшей $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$. При этом координация одного лиганда будет приводить к генерации люминесценции с самой короткой длиной волны $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$. Вероятно именно этот эффект мы наблюдали экспериментально.

При использовании в качестве растворителя тетрагидрофурана (ТГФ), с учетом гораздо лучшей растворимости в нем как борной кислоты, так и 8-Нq, во всем исследуемом диапазоне температур от 30 до 60 °С мы практически мгновенно получали максимальную интенсивность ФЛ с постоянным максимумом $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 533 \pm 2$ нм (Рис. 8). С учетом того, что в ТГФ бор-оксидные группировки менее полимеризованы, можно предположить, что в этом случае будут образовываться комплексы близкие по структуре к Bq_3 , которые в растворе испытывают bathochromный сдвиг относительно твердого препарата.

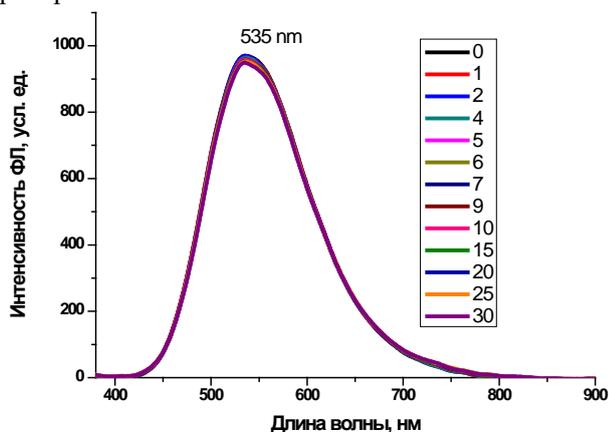


Рисунок 8. Динамика изменения спектров фотолюминесценции раствора ($\text{H}_3\text{BO}_3 + 8\text{-Нq}$) в тетрагидрофуране в зависимости от времени выдержки (легенда в минутах) при 30 °С ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм).

Для подтверждения вышеописанной гипотезы необходимо получить синтезированные люминесцентные комплексы в виде твердых фаз и провести их структурный анализ, что планируется сделать в ближайшее время.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания по проекту FSSM-2020-0005

Список литературы

1. Аветисов Р.И. Высокочистые комплексы 8-оксихинолина с алюминием, галлием и индием для органических светоизлучающих структур: диссертация ... кандидата химических наук : 05.27.06, 05.17.11 / Аветисов Роман Игоревич; [Место защиты: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева]. - Москва, 2013. - 174 с. : ил.
2. Petrova O. B., Runina K. I., Mayakova M. N., Taydakov I. V., Khomykov A. V., Avetisov R. I., Avetissov I. Ch.. Luminescent hybrid materials based on metal-organic phosphors in PbF_2 powder and PbF_2 -containing glass matrix // Opt. Mater. (Amst). 2019. T. 88. C. 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.055>
3. So, F. Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2010
4. Peyghambarian, N.; Fallahi, M.; Piprek, J.; Sun, S.; Prigodin, V.N.; Epstein, A.J.; Meng, X.; Zhu, W.; Tian, H.; Li, Y.; et al. Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices, 2nd ed.; CRC Press: New York, NY, USA, 2016. <https://doi.org/10.1201/9781315374185>
5. Zhang Y., Qiao J. Near-infrared emitting iridium complexes: Molecular design, photophysical properties, and related applications // iScience. 2021. T. 24. № 8. C. 102858. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102858>
6. Lebedev A., Suslova E., Runina K., Khomyakov A., Zykova M., Petrova O., Avetisov R., Shepel D., Astafiev A., Menshutina N., Avetissov I. New efficient lighting device. Part 1. hybrid materials based on inorganic aerogel and metal-organic phosphor // J. Solid State Chem. 2021. T. 302. C. 122358. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122358>
7. Avetisov R., Kazmina K., Barkanov A., Zykova M., Khomyakov A., Pytchenko A., Avetissov I., One-Step Synthesis of High Pure Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum for Optics and Photonics // Materials (Basel). 2022. T. 15. № 3. C. 734. <https://doi.org/10.3390/ma15030734>
8. Сусллова Е.Н., Казьмина К.В., Рунина К.И., Кунаев Д.А., Лебедев А.Е., Петрова О.Б., Меньшутина Н.В., Аветисов И.Х. Люминесцентные аэрогели на основе диоксида кремния и координационного соединения бора с 8-оксихинолином // Стекло и керамика. 2022. в печати.

УДК 548.51:548.52

Коваленко А.Э., Почиталкина И.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ АНТИСКАЛАНТОВ

Коваленко Анна Эдуардовна – аспирантка 3-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; 191335@muctr.ru.

Почиталкина Ирина Александровна – доктор технических наук, профессор, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

С помощью кондуктометрического и потенциометрического методов анализа получены кинетические кривые кристаллизации сульфата кальция в водных растворах четырёхкратной степени пересыщения в присутствии антискалантов двух различных типов при температуре 25°C.

Ключевые слова: сульфат кальция, кристаллизация, степень пересыщения, индукционный период, период кристаллизации.

KINETICS OF THE CRYSTALLIZATION OF CALCIUM SULFATE IN AQUEOUS SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF ANTISCALANTS

Kovalenko A.E., Pochitalkina I.A.

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

Using the conductometric and potentiometric methods of analysis, the kinetic curves of crystallization of calcium sulfate in aqueous solutions of a fourfold degree of supersaturation in the presence of antiscalants of two different types at a temperature of 25°C were obtained.

Key words: calcium sulfate, crystallization, degree of supersaturation, induction period, crystallization period.

Введение

Кинетические параметры сложного процесса кристаллизации зависят от многих физико-химических факторов: температуры, способа смешения реагентов, ионной силы, степени пересыщения раствора и влияния химических реагентов-ингибиторов малорастворимых соединений [1]. Последние представляют серьезную проблему для водооборотных систем промышленных и коммунальных предприятий, эффективным решением которой во всем мире является применение ингибиторов солеотложений. Их широкий ассортимент обусловлен конкретной областью применения. Так как к основным качественным характеристикам этих реагентов относятся малый расход и экологическая безопасность [2], главными направлениями синтезируемых композиций является поиск полимерных биоразлагаемых материалов и снижение токсического воздействия ингибиторов на основе фосфоновых кислот. Многочисленные исследования [3] свидетельствуют в пользу экологической безопасности полиакрилатных ингибиторов в сравнении с фосфонатными, в связи с этим, по нашему мнению, в ближайшем будущем, полиакрилатные ингибиторы являются наиболее предпочтительными на мировом рынке.

На примере ингибиторов солеотложений рассмотрены традиционные композиции на основе фосфоновых кислот HEDP-F1 и ингибиторы нового поколения полиакрилатного типа PAA-F1.

Экспериментальная часть

Реактивы: CaCl₂ (Sigma-Aldrich ASC reagent, ≥ 96.0%), Na₂SO₄ (GOST 21458-75, RU; 98.94%),

лабораторная деионизированная вода (0.056 μS/cm); соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) (99,8-100,2% х.ч., ГОСТ 10652-73); индикатор эриохром тёмно-синий. Ингибиторы осадкообразования: PAA-F1; HEDP-F1

Исходные растворы: CaCl₂ и Na₂SO₄ концентрацией 1М.

Рабочие растворы: раствор ЭДТА (трилон Б) концентрацией 0,05 моль/л; растворы CaCl₂ и Na₂SO₄ концентрацией 0,1196 М, приготовленные на деионизированной воде.

Приборы: кондуктометр “Эксперт – 002”, иономер «Эксперт – 001», спектрометр с ИСП марки iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA).

Объектами исследования являлись растворы CaCl₂ и Na₂SO₄ концентрацией 0,1М, приготовленные на деионизированной воде. Рабочие растворы заданной степени пересыщения готовили сливанием исходных растворов в соответствующих количествах.

Для определения влияния исследуемых антискалантов на процесс кристаллизации сульфата кальция на примере водных растворов сульфата кальция 4X степени пересыщения использовались методы кондуктометрии и потенциометрии [4], благодаря которым были получены основные зависимости электропроводности и рН сульфата кальция от времени в процессе снятия пересыщения. Кондуктометрический метод показывает большую эффективность на данном этапе работы, чем методы рН-метрии, комплексонометрии и спектрофотометрии, которые, несмотря на 100%

сходимость относительно друг друга, имеют существенное отклонение от кондуктометрического метода и систематическую погрешность при проведении эксперимента в 15%, что связано с особенностью проведения эксперимента и его технической сложностью выполнения. К достоинствам кондуктометрического метода относится быстрый отклик, простота выполнения эксперимента, минимизация внесения систематической погрешности по причине отсутствия субъективного вмешательства и возможность исследования очень разбавленных

растворов (меньше 10^{-4} моль/л) с погрешностью, не превышающей 2% [5].

Построены кинетические зависимости (рис.2,3), характеризующие процесс кристаллизации сульфата кальция в присутствии рассматриваемых ингибиторов, и выполнено сравнение эффективности их воздействия на анализируемые объекты (водные растворы сульфата кальция 4X степени пересыщения) в сравнении с холостым экспериментом без ингибитора (рис.1), при прочих равных условиях.

Параллельно проведено визуальное наблюдение за выпадением осадка в системе CaSO_4 - таблица 1.

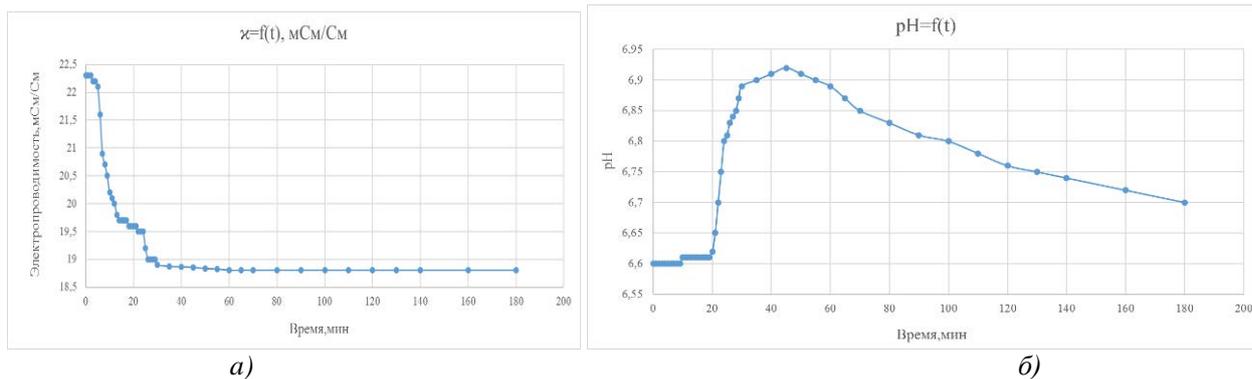


Рис.1. а)- электропроводимость от времени; б)-рН от времени в отсутствии антискаланта

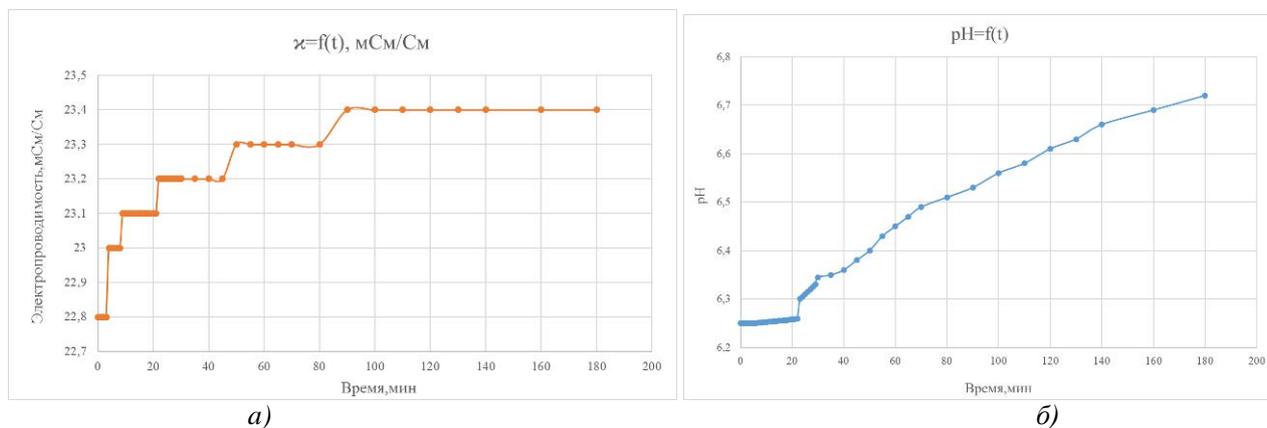


Рис.2. а)- электропроводимость от времени; б)-рН от времени в присутствии антискаланта PAA-F1

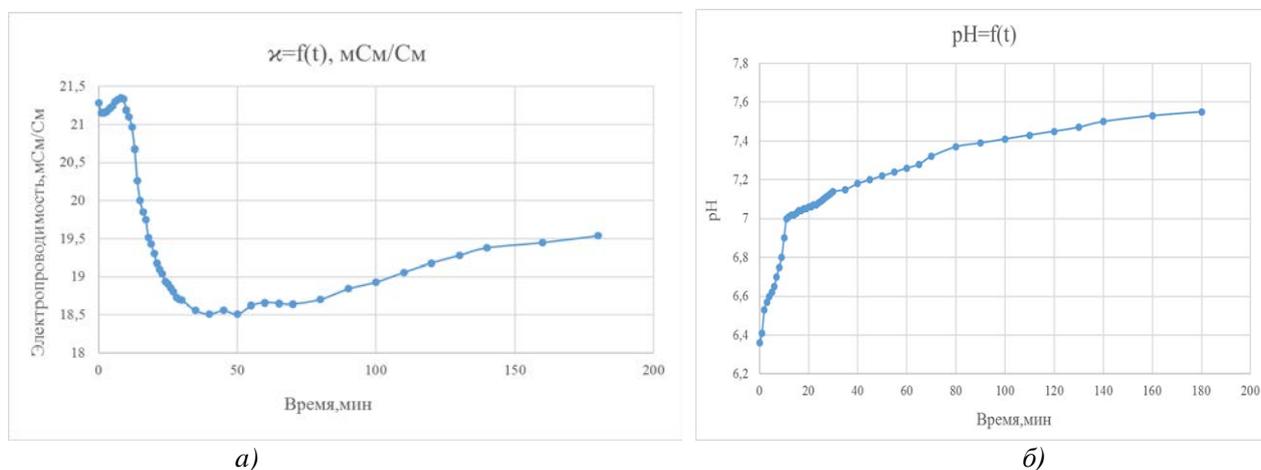


Рис.3. а)- электропроводимость от времени; б)-рН от времени в присутствии антискаланта HEDP-F1

Таблица 1. Визуальное наблюдение

№/№ эксп.	Объект исследования	Время, мин	Визуальное наблюдение осадка	pH(нач.)-pH(кон.)	Электропроводимость, мСм/см
1	CaSO ₄ холостой	3	Раствор слегка опалесцирует	6.60-6.70	22.3-18.8
		5	Выпал белый осадок		
2	CaSO ₄ + 10 mg/L PAA-F1	1	После добавления ингибитора появилась легкая опалесценция	6,25	22.8-23.4
		180	Визуализируются маленькие кристаллы на дне (1-3 штуки)	6,72	
3	CaSO ₄ + 10 mg/L HEDP-F1	6	Наблюдается мелкодисперсный осадок в светло-жёлтом растворе (окраска обусловлена наличием ингибитора)	6.36-7.55	21.28-19.54

Заключение

С помощью графических зависимостей показано, что при прочих равных условиях полиакрилатные ингибиторы показывают большую эффективность, чем ингибиторы на основе фосфоновых кислот.

Задача будущего периода-в связи с тем, что до сих пор не выяснены детали механизмов ингибирующего действия основных ингибиторов солеотложений, заключается в выяснении механизма ингибирующего действия анализируемых антискалантов в отношении малорастворимого сульфата кальция, образующегося в водных растворах.

Благодарность АО «ЭКОС-1» за предоставленные объекты исследования

Список литературы

1. И. А. Почиталкина, П. А. Кекин, А. Н. Морозов, И. А. Петропавловский, Д. Ф. Кондаков, Кинетика кристаллизации карбоната кальция в условиях стехиометрического соотношения компонентов, Журнал физической химии, 2016, том 90, № 12, с.

1779–1784

2. И. А. Почиталкина, П. А. Кекин, А. Н. Морозов, И. А. Петропавловский, Д. Ф. Кондаков, Кинетика кристаллизации карбоната кальция в условиях стехиометрического соотношения компонентов, Журнал физической химии, 2016, том 90, № 12, с. 1779–1784

3. Современное состояние разработок биоразлагаемых ингибиторов солеотложений для различных систем водопользования (обзор) 2016 г. Попов К.И., Ковалева Н.Е., Рудакова Г.Я., Комбарова С.П., Ларченко В.Е.

4. Кондуктометрия. Кондуктометрическое и высокочастотное титрование: Метод. указ. к лаб. работам /Сост. Б. М. Стифатов, Ю. В. Рублинецкая. –Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2017 - 12 с.:ил.

5. [Коваленко А.Э., Почиталкина И.А., Изучение процесса кристаллизации сульфата кальция в водных растворах независимыми методами анализа](#), Сборник Успехи в химии и химической технологии. Том XXXV. 2021. № 6, серия 6, М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева Москва, 2021, том 35, тезисы, с. УДК 548.51:548.52

УДК 54.058

Костанов И.М., Сибирякова И.Б., Почиталкина И.А., Кондаков Д.Ф.

ВЛИЯНИЕ СТАДИИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА КАЧЕСТВО
МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА, ПОЛУЧАЕМОГО ИЗ БЕДНОГО ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ,
ПО РЕЦИРКУЛЯЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ**Костанов Илья Максимович**, студент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Сибирякова Ирина Борисовна**, студент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Почиталкина Ирина Александровна**, д.т.н., профессор кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;**Кондаков Дмитрий Феликсович**, к.т.н., старший научный сотрудник.¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20 .² Институт общей и неорганической химии им. Курнакова Российской академии наук, Ленинский проспект, 31,
Москва, Россия, 119071.

В условиях рециркуляционной технологии получения монокальцийфосфата из бедного фосфоорита получены лабораторные образцы продукта, которые подвергались очистке физико-химическими методами и качественные характеристики которых сравнивались с образцами, полученными из модельных растворов. Химическими методами анализа определялось содержание основного компонента и примесей, кристаллическая структура и морфология образца исследовалась с помощью РФА и Оптической микроскопии.

Ключевые слова: фосфатное сырье, монокальцийфосфат, перекристаллизация, рециркуляционная технология.

THE EFFECT OF THE RECRYSTALLIZATION STAGE ON THE QUALITY OF MONOCALCIUM
PHOSPHATE OBTAINED FROM POOR PHOSPHATE RAW MATERIALS BY RECYCLING
TECHNOLOGYKostanov I.M.¹, Sibiryakova I.B.¹, Pochitalkina I.A.¹, Kondakov D.F.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation.² Institute of General and Inorganic Chemistry named after Kurnakova of the Russian Academy of Sciences, Leninsky Prospekt, 31, Moscow, Russia.

Under the conditions of recirculating technology for the production of monocalcium phosphate from poor phosphorite, laboratory samples of the product were obtained, which were purified by physico-chemical methods and whose qualitative characteristics were compared with samples obtained from model solutions. Chemical analysis methods were used to determine the content of the main component and impurities, the crystal structure and morphology of the sample were studied using XRD and Optical microscopy.

Keywords: phosphate raw materials, monocalcium phosphate, recrystallization, recycling technology.

Монокальцийфосфат (суперфосфат) $(Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O)$ – является одним из самых распространенных и перспективных продуктов, который крайне востребован в отечественном аграрном секторе и странах ближнего и дальнего зарубежья. Монокальцийфосфат является продуктом как для сельского хозяйства, так и для животноводства.

Для сельского хозяйства производятся простой и двойной суперфосфаты.

Двойной суперфосфат содержит порядка 42-47 % P_2O_5 . [1] Технические требования к такому удобрению указаны в ГОСТ 16306-80, в котором показано, что двойной суперфосфат выпускают двух марок:

- Марка А, содержание P_2O_5 , 46±1%
- Марка Б, содержание P_2O_5 , 43±1%

В составе продукта, представляющего собой кристаллогидрат гипотетически могут находиться сорбционно- и изоморфно захваченные примеси. К 1 типу относятся примеси, находящиеся в маточном растворе, а ко второму – ионы, входящие в кристаллическую решетку продукта.

Однако монокальцийфосфат (МКФ) имеет и недостатки, такие как низкое содержание фосфора. Можно предварительно концентрировать удобрение, но это приведет к значительному расходу фосфорной кислоты, требуемой для производства вещества. Такой недостаток может повысить стоимость продукта, что значительно скажется на рыночной конкуренции товара, не говоря уже об использовании монокальцийфосфата в качестве кормового продукта [2].

Задачей эксперимента является систематический аналитический контроль жидкой и

твердой фаз в получения МКФ, установлении их химического состава и сопоставлении с требованиями, предъявляемыми к качеству кормового МКФ. Так, в соответствии с ГОСТ23999-80 минимальное содержание P_2O_5 составляет 50%, а Ca должно быть не более 18% [3]. Получить такие показатели, перерабатывая бедное сырье по рециркуляционной технологии, проблематично, даже применяя значительное количество фосфорной кислоты по нескольким причинам. Снижение отношения Ж:Т; высокое содержание примесей Fe^{3+} и Al^{3+} значительно ухудшает реологические характеристики технологических суспензий, снижение подвижного (водорастворимого) фосфора в составе продукта. Оценить перспективу очистки технического продукта до состояния кормового, и тем самым повысить значения P_2O_5 в получаемом продукте является конечной целью эксперимента.

Целью нашего исследования является определение степени очистки продукта методом перекристаллизации, полученного из бедного фосфорита по рециркуляционной технологии.

Задачами исследования являлись:

1. Получение монокальцийфосфата по рециркуляционной технологии из бедного фосфатного сырья;
2. Применение методов химического и инструментального анализа для получения характеристик исходного сырья и итогового продукта;
3. Определение степени очистки и количество стадий перекристаллизации МКФ.

Фосфориты сами по себе являются достаточно бедной породой, содержание в них P_2O_5 в лучшем случае, составляет порядка 25-30%. Что является серьезной причиной, непопулярности фосфоритов в производстве удобрений.

Исходным сырьём послужил бедный фосфорит Вятско-Камского месторождения. Методами химического анализа был определен, химический состав Вятско-Камского фосфорита. В таблице 1 представлен химический состав ВКФ [4].

Таблица 1. Анализ бедного фосфорита Вятско-Камского месторождения

	P_2O_5	Fe^{3+}	Al^{3+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	F ⁻	CO_2	Прочие примеси
Процентное содержание компонентов, %	23,8	5,4	2,9	34,9	0,45	3,4	10	19,2

Нами были проведены 36 циклов получения монокальцийфосфата по рециркуляционной технологии. Ее выбор обоснован возможностью использования низкосортного фосфатного сырья, экономией дорогостоящей фосфорной кислоты, необходимой для обогащения фосфоритов [5]. После каждого цикла продукт был очищен методом перекристаллизации. Химический состав монокальцийфосфата полученный по рециркуляционной технологии был получен экспериментальным путем.

Затем был проведен химический анализ полученного продукта до и после процесса

перекристаллизации, который показал эффективность применения стадии очистки продукта. Так, исходный монокальцийфосфат, полученный по рециркуляционной технологии, содержит порядка 35% P_2O_5 . Стадия перекристаллизации повышает содержание фосфатов в продукте до $48 \pm 2\%$ P_2O_5 .

Ниже представлены снимки полученного монокальцийфосфата по рециркуляционной технологии до и после перекристаллизации, которые были сделаны оптическим электронным микроскопом.

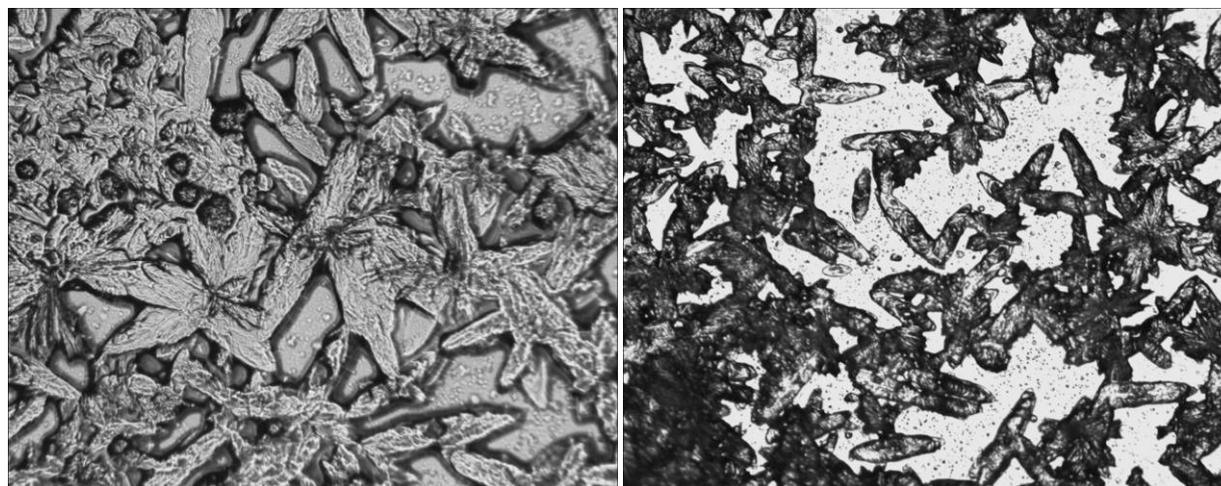
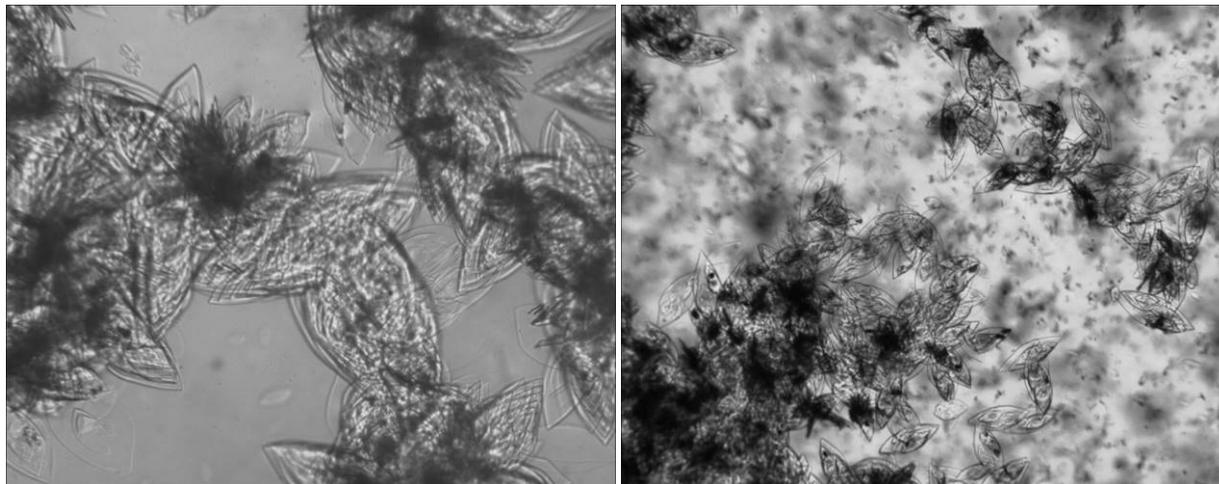


Рисунок 1. Кристаллы монокальцийфосфата до перекристаллизации
а) – Увеличение 10х, б) – Увеличение 4х



а. б.
Рисунок 2. Кристаллы монокальцийфосфата после перекристаллизации
а) – Увеличение 10х, б) – Увеличение 4х

По результатам проведенных исследований, было установлено, что процесс перекристаллизации повышает показатели готового продукта по основному компоненту на 37%, за счет снижения концентрации примесей в продукте. Что приближает его показатели к характеристикам двойного суперфосфата и позволяет использовать монокальцийфосфат для сельскохозяйственного назначения марки А.

С целью получения, более очищенного продукта, который может быть использован в животноводстве, необходима дополнительная стадия очистки (2 степень перекристаллизации), которая должна увеличить содержание P_2O_5 до характеристик ГОСТа и снизить концентрацию примесей в продукте [6].

Литература

1. ГОСТ 16306-80 Суперфосфат двойной гранулированный. Технические условия. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам 1981. – 14 с.

2. Минеев В.Г., Сычѳв В.Г., Гамзиков Г.П. и др. Агрохимия; Учебник. — М.: Изд-во ВНИИА им. Д.Н. Прянишникова, 2017. — 854 с.

3. ГОСТ 23999-80 Кальция фосфат кормовой. Технические условия. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам. 1980. – 9 с.

4. Костанов, И. М. Очистка монокальцийфосфата методом перекристаллизации от изоморфнозамещенных примесей / И. М. Костанов, И. Б. Сибирякова, И. А. Почиталкина // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 6(241). – С. 50-52.

5. Сибирякова И.Б. Получение $Ca(H_2PO_4)_2$ рециркуляционным способом из низкокачественных природных фосфатов / И.Б. Сибирякова, И.М. Костанов, И.А. Почиталкина // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. - Т. 35. - № 6(241). – С. 101-102.

6. Костанов И.М. Очистка монокальцийфосфата методом перекристаллизации от изоморфнозамещенных примесей / И.М. Костанов, И.Б. Сибирякова, И.А. Почиталкина // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. –Т. 35. - № 6(241). – С. 50-52.

УДК 544.723.212; 661.183.2

Кошелева А.В., Гайдукова А.М., Стоянова А.Д.

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III)

Кошелева Александра Викторовна, студент бакалавриата 4 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Гайдукова Анастасия Михайловна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Стоянова Алёна Дмитриевна, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; milyutina_alena_rhtu@mail.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, домовладение 20

В данной статье приведены результаты экспериментальных исследований сорбционной способности активированных углей различной фракции (порошковый уголь марки ОУ-Б, гранулированный уголь МеКС) по отношению к ионам трехвалентного железа. Определено оптимальное время проведения сорбционного процесса.

Ключевые слова: углеродные материалы, активированный уголь, адсорбция, ионы трехвалентного железа, водные растворы.

THE EFFECT OF THE FRACTIONAL COMPOSITION OF ACTIVATED CARBONS ON THE SORPTION EXTRACTION OF IRON (III) IONS

Kosheleva A.V., Gaidukova A.M., Stoyanova A.D.

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

This article presents the results of experimental studies of the sorption capacity of activated carbons of various fractions (powdered coal of the OU-B brand, granular coal MEX) with respect to trivalent iron ions. The optimal time of the sorption process has been determined.

Keywords: carbon materials, activated carbon, adsorption, trivalent iron ions, aqueous solutions.

Введение

Основными загрязняющими веществами, содержащимися в сточных водах машиностроительных предприятий, предприятиях цветной металлургии, приборостроения, являются ионы тяжелых металлов. Тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам, наблюдения за которыми обязательны во всех средах. Прежде всего, представляют интерес те металлы, которые в наибольшей степени загрязняют природу, ввиду использования их в значительных объемах в производственной деятельности, и в результате накопления во внешней среде представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. В первую очередь к таким металлам относят железо (II), и железо (III)/

Значительные количества железа поступают с подземным стоком и со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и сельскохозяйственными стоками. Производственные стоки часто содержат ионы металлов, концентрации которых превышают предельно допустимые. Так в составе кислотных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, присутствуют ионы трехвалентного железа [1, 2].

Для очистки таких сточных вод применяют различные физико-химические методы: химическое осаждение, фильтрация, ионный обмен, ультрафильтрация, нанофильтрация и др. Наиболее часто применяется адсорбционный метод.

Одними из распространенных, эффективных и недорогих адсорбентов, которые применяются для очистки сточных вод, благодаря своим уникальным механическим и сорбционным свойствам, являются активированные угли [3, 4].

Цель данной работы заключалась в исследовании эффективности извлечения ионов железа (III) из водных растворов сорбционным методом на активированных углях различной фракции (МеКС, ОУ-Б).

Методическая часть

В качестве адсорбентов в работе использовались активированные угли (АУ) марок ОУ-Б (порошковый) и МеКС (гранулированный). Их технические характеристики представлены в таблицах 1-2.

Текстурные характеристики образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Удельная поверхность была рассчитана по модели Брунауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении $P/P_0=0,2$.

Таблица 1. Технические характеристики активированного порошкового угля марки ОУ-Б

Адсорбционная активность по метилен. голубому, мг/г, не менее	Адсорбционная активность по мелассе, %, не менее	Массовая доля золы, %, не более	Массовая доля влаги, %, не более	Массовая доля водорастворимой золы, %, не более	рН водной вытяжки	Массовая доля соединений железа в пересчете на Fe, %, не более
210	100	6	58	1	4-6	0,2

Таблица 2. Технические характеристики активированного гранулированного угля марки МеКС

Характеристика	МеКС
Прочность гранул на истирание	не менее 75%
Массовая доля золы	не более 2%
Насыпная плотность	не менее 550 г/дм ³
Суммарный объем пор по воде	не менее 0,9 см ³ /г

Лабораторные исследования адсорбции ионов железа (III) на АУ проводили в статическом режиме на магнитной мешалке с якорем. Значение рН доводили до заданного значения с помощью рН-метра рН410. При постоянном перемешивании (200 об/мин) добавляли навеску АУ и осуществляли контакт фаз в течении определенного времени. По истечению эксперимента пробу отфильтровывали на фильтре марки «Синяя лента». Концентрацию железа измеряли спектрофотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой (ПНД Ф 14.1:2.50-96).

Величину сорбции A , мг/г (1), и эффективность сорбционного извлечения α , % (2) ионов железа (III) рассчитывали по формулам:

$$A = \frac{(c_0 - c_1) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где c_0 и c_1 – начальная и конечная концентрация Fe^{3+} , мг/л;

V – объем анализируемого раствора, л;

m – масса навески АУ, г.

Экспериментальная часть

На основе полученных изотерм сорбции-десорбции азота были рассчитаны текстурные характеристики образцов активированных углей (Таблица 3).

Таблица 3. Текстурные характеристики углеродных адсорбентов

№	Адсорбент	$S_{уд}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{микро}$, см ³ /г	$D_{ме}$, нм
1	МеКС	1559	0,872	0,796	3,95
2	ОУ-Б	825	0,654	0,408	4,0

Результаты исследования удельной поверхности активированных углей показывают, что активированный уголь марки МеКС обладает большей удельной поверхностью, чем уголь марки ОУ-Б. Наибольшая пористость материала также свойственен углю МеКС.

Были проведены исследования сорбционной способности активированных углей в зависимости от начальной концентрации ионов железа в водном растворе (Таблица 4).

Было установлено, что наиболее эффективно процесс сорбции протекает при небольших начальных концентрациях ионов железа (III). При добавлении 0,2 г навески АУ в раствор, содержащий 10 мг/л Fe^{3+} степень сорбционного извлечения ионов железа за 90 минут достигала 90-94% для обоих образцов активированных углей. При повышении начальной концентрации железа степень извлечения уменьшалась до 50-60 % (500 мг/л Fe^{3+}).

Наиболее эффективным сорбентом оказался уголь марки МеКС, удельная поверхность и пористость которого более развита.

Таблица 4. Влияние начальной концентрации ионов железа (III) на их сорбционное извлечение из водных растворов активированными углями

c_0 (Fe^{3+})	ОУ-Б		МеКС	
	α , %	A , мг/г	α , %	A , мг/г
10	90	4	94	5
25	82	8	86	11
50	67	13	78	20
100	65	14	76	40
200	56	35	63	66
500	52	96	61	160

Условия проведения процесса: $V_{p-ра} = 25$ мл; рН 2,0; $\tau = 90$ мин; m (АУ) = 0,2 г

Также была исследована зависимость сорбции ионов трехвалентного железа от времени процесса на гранулированном угле марки МеКС (рис. 1).

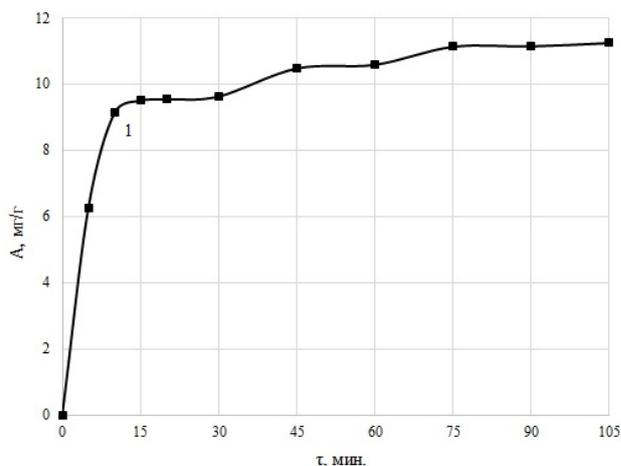


Рисунок 1 – Кинетическая зависимость сорбционной способности гранулированного активированного угля МеКС по отношению к ионам железа (III). Условия процесса: $V_{p-ра} = 25$ мл; рН 2,0; m (АУ) = 0,2 г; c_0 (Fe^{3+}) = 100 мг/л

Исходя из данных рисунка, было установлено, что уже через 10 минут процесса сорбции достигаются максимальные значения (9-10 мг/л). Однако равновесие достигается лишь через 75 минут процесса адсорбционного извлечения Fe^{3+} .

Заключение

Таким образом, экспериментальные исследования позволили заключить, что гранулированный активированный уголь является наиболее эффективным сорбентом для извлечения ионов железа (III). Также было установлено, что сорбционное равновесие на угле MeKC устанавливается за 75 минут процесса.

Список литературы

1. Филатова Е.Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах //

Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2015. – №2 (13). – С. 97 – 109.

2. Бродский В.А., Гайдукова А.М., Колесников В.А., Ильин В.И. Влияние pH среды на физико-химические характеристики и эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений металлов подгруппы железа из водных растворов // Физическая химия. – 2017. – Т. 36. – № 8. – С. 56-63.

3. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.

4. Мухин В.М., Учанов П.В. Получение активного угля на основе антрацина. Исследование его пористости и адсорбционных свойств // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27. – № 9. – С. 35 – 40.

УДК 631.851

Лихошерст А. Е., Почиталкина И. А., Филенко И.А.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Лихошерст Алексей Евгеньевич, магистрант 2 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; E-mail: alihosherst@inbox.ru

Почиталкина Ирина Александровна, д. т. н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

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

Филенко Игорь Анатольевич, к. т. н., научный сотрудник;

«Всероссийский институт научной и технической информации Российской академии наук», Москва, Россия.

На примере модельных растворов и образца Полпинского фосфорита рассмотрены различные варианты извлечения РЗЭ, показана возможность осадительного метода с помощью фторида аммония, определена степень извлечения РЗЭ.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, фторид аммония, извлечение, осадительный метод.

EXTRACTION OF RARE EARTH ELEMENTS FROM PHOSPHATE RAW

Likhosherst Aleksey Evgenievich¹, Pochitalkina Irina Aleksandrovna¹, Filenko Igor Anatolievich².

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

²"All-Russian Institute of Scientific and Technical Information of the Russian Academy of Sciences".

On the example of model solutions and a sample of Polpinsky phosphorite, various options for the extraction of rare earth elements are considered, the possibility of a precipitation method using ammonium fluoride is shown, and the degree of extraction of REE is determined.

Keywords: rare earth elements, ammonium fluoride, extraction, precipitation method.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) принято разделять на группы: легкие РЗЭ, включающие элементы от лантана до европия, и тяжелые, включающие элементы от гадолиния до лютеция и иттрий. Группу легких РЗЭ принято называть цериевой, а группу тяжелых — иттриевой.

РЗЭ из-за своих уникальных свойств, являются необходимыми материалами для развития многих отраслей, таких как космонавтика, атомная промышленность, радиоэлектроника. Они также находят широкое применение в производстве сверхпроводников, мощных магнитов, лазеров, катализаторов [1]. Единственным эксплуатируемым месторождением РЗЭ в Российской Федерации является Ловозеровское, расположенное в Мурманской области (S=650 км², ΣРЗЭ=7179 тыс. т.), содержащее, преимущественно, лантаноиды цериевой группы [2].

Спрос и актуальность продуктов редкоземельных элементов растет с каждым годом, и в настоящее время имеется дефицит РЗЭ. В качестве источника редкоземельной продукции важно учитывать не только стратегические важные лопаритовые месторождения, но и другие руды, а также отходы их переработки, пригодные для попутного извлечения РЗЭ. Учитывая многообразие отечественного минерального сырья, гипотетически являющихся источником производства редкоземельный

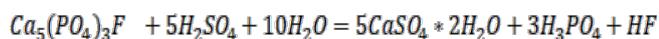
продукции, основной упор следует делать не на разработку новых месторождений, а на комплексную переработку и попутное извлечение РЗЭ из уже используемых руд. Так, одним из вариантов может являться фосфатное сырье, при разложении которого РЗЭ распределяется между фосфорной кислотой и фосфогипсом. В апатитовом сырье концентрация РЗЭ не превышает 1.5% масс, что несоизмеримо мало в сравнении с редкоземельными рудами. Однако учитывая объемы промышленной переработки фосфатного сырья в производстве ЭФК и минеральных удобрений (8-9 млн тон в год). Апатит является важным потенциальным источником для получения РЗЭ при использовании комплексной технологии. Одним из основных достоинств которой становится экологическая безопасность процесса, поскольку в этом случае не происходит накопление радиоактивных компонентов в почве, воде, продуктах питания [3, 4].

Основу сырьевой базы фосфатов России составляют месторождения апатитовых руд Хибинской группы, расположенной в Мурманской области. Их разработка обеспечивает российских производителей фосфорных и комплексных удобрений высококачественным сырьем, востребованным как внутри страны, так и на внешних рынках.

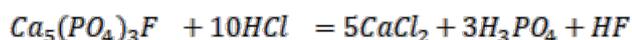
Таблица 1. Содержание РЗМ в различных объектах [3, 4]

Источник РЗМ	Оксиды РЗМ, % от общего содержания								
	La+Ce	Nd+Pr	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Er	Y
Лопарит	78	20	0,9	0,08	0,6	0,4	0,12	0,02	-
Томтор	67	19	2,1	0,6	1,6	0,3	0,8	0,3	7,6
Эвдиалит	41	18	4,2	0,95	2,5	0,9	3,4	2,0	23
Фосфогипс	66,5	22,1	2,3	0,6	1,8	0,2	0,9	0,3	3,5
ЭФК	40,8	28,7	4,0	1,0	4,3	0,5	2,3	1,0	18,2

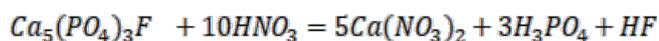
Редкоземельные элементы могут изоморфно замещать кальций в минерале апатита или его включениях [5]. При обычной переработке руды в производстве фосфорной кислоты, фторапатит обрабатывается смесью серной и фосфорной кислоты в диапазоне температур от 72 до 83°C.



Однако в этом случае большая часть РЗЭ, находящихся в концентрате, осаждается в фосфогипсе. Несмотря на известные методы извлечения РЗЭ из фосфогипса (обработка азотной кислотой и последующей экстракцией фосфинооксидом; обработка серной кислотой с извлечением в раствор, отделение нерастворимого остатка, кристаллизация концентрата; кислотная экстракция, в том числе раствором серной кислоты; обработка слабым раствором минеральной соли и ультразвуком), промышленного применения они не получили [5]. Солянокислотный способ разложения минерального сырья не нашел применения в промышленности вследствие высокого коррозионного воздействия на технологическое оборудование [6]. Однако эта проблема может найти решение с развитием производства композитов.



Нитрофосфатный процесс, подразумевающий применение азотной кислоты, представляется в настоящий момент наиболее перспективным. Многие примеси при этом попадают в раствор, а отделение нитрата кальция возможно путем кристаллизации [6].



Группой авторов [7] показана возможность извлечения РЗМ из фосфогипса методом двойной кислотной экстракции, заключающейся в переводе фосфогипса в раствор с помощью серной кислоты и последующим процессом выпаривания. Полученный осадок богатый РЗЭ, вторично подвергался экстракции серной кислотой. По результатам исследования отмечается, что первая стадия кислотной экстракции приводит к растворению фосфатов и фторидов, из-за чего в осадке накапливается около 52% РЗЭ. На втором этапе происходит растворение определенных элементов серной кислотой. Кристаллический осадок после испарения состоит из семи фаз ангидрит-монацита с содержанием РЗЭ примерно 86%.

Основным недостатком кристаллизационного метода можно назвать сложность получения концентратов индивидуальных редкоземельных металлов удовлетворительной чистоты.

Шведские исследователи [8] использовали азотнофосфорный метод разложения апатитового концентрата. На первом этапе сырье растворяли концентрированной азотной кислотой и кристаллизацией отделяли нитрат кальция. После чего раствор нейтрализовали аммиаком, в результате происходило осаждение РЗЭ в виде фосфатов ($REPO_4 \cdot nH_2O$), а также в соединении с кальцием в

виде $Ln_nCa_m(PO_4)_{(3n+2m)/3}$. Максимальная степень извлечения РЗЭ при минимальном соосаждении кальция соответствует значению $pH=1,8$.

Главным недостатком осадительных методов является изменение химического состава исходных растворов, что может усложнять или ограничивать их использование в дальнейшем производстве фосфорных удобрений. Также в осадке кроме РЗЭ присутствуют другие элементы (кальций, железо, алюминий), которые мешают получению индивидуальных редкоземельных элементов.

В работах [9, 10] рассматривают сорбционные методы извлечения РЗЭ из фосфатных растворов с использованием различных сорбентов. Общим недостатком, характерным для всех сорбентов является невысокая степень извлечения и сложность получения концентратов индивидуальных РЗЭ, а также высокие объемы жидких отходов вследствие использования сильно разбавленных растворов. Высокое содержание примесей в получаемых концентратах также является недостатком сорбционного метода.

В настоящее время получение суммарного концентрата редкоземельных металлов не вызывает значительных технологических трудностей, стоимость такого концентрата достаточно низкая в сравнении со стоимостью индивидуальных соединений редкоземельных металлов. Однако получение концентрата, содержащего сумму редкоземельных элементов, имеет высокую значимость, из-за возможностей разделения концентрата на индивидуальные компоненты. Поэтому возможность комплексной переработки фосфатного сырья с попутным извлечением РЗЭ является актуальной задачей, не только из-за получения источника редкоземельных элементов во многих областях промышленности, но и экологических аспектов. Поскольку при переработки фосфатных руд РЗЭ переходят в удобрения, что приводит к их накоплению в почве, особенно на несменяемых грунтах тепличных хозяйств, откуда может попадать в продукты питания и оказывать влияние на человека. Согласно представленным литературным данным возможность извлечения суммарного концентрата редкоземельных элементов возможна разнообразными методами.

В данной работе нами проводились исследования извлечения РЗЭ осадительным методом с целью получения концентрата суммы редкоземельных элементов. Применение выбранного метода обосновано, согласно литературным данным, достаточно высокого значения степени извлечения исследуемых элементов, а также его доступностью и невысокой себестоимостью метода. Осаждение редкоземельных элементов было решено проводить с помощью фторида аммония.

На первом этапе работы проводилось исследование модельных растворов, для этого были приготовлены растворы, содержащие с содержанием ионов, представленных в таблице 2.

Таблица 2. Содержание ионов в модельных растворах

Модельный раствор №1	Ce ⁺³	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Fe ⁺³	Al ⁺³	P ₂ O ₅
Масса, г	0,0157	0,622	0,0311	0,0559	0,0429	0,383
Модельный раствор №2	La ⁺³	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Fe ⁺³	Al ⁺³	P ₂ O ₅
Масса, г	0,0165	0,622	0,0311	0,0559	0,0429	0,383
Модельный раствор №3	Tb ⁺³	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Fe ⁺³	Al ⁺³	P ₂ O ₅
Масса, г	0,0137	0,621	0,0326	0,0485	0,0447	0,383

Для извлечения редкоземельных элементов растворы нагревали до 80°C и добавляли аммиак в соотношении NH₃:P₂O₅ = 1:1, после чего происходило добавление осадителя. По завершении процесса осаждения раствор и осадок отделялся с помощью фильтра «синяя лента». В полученных растворах определяли содержание РЗЭ и рассчитывали степень извлечения. Результаты проведения процесса представлены в таблице 3. На втором этапе работы было проведено исследование химического осаждения в реальных растворах. Для этого в качестве образца был выбран образец Полпинского фосфорита, кислотная экстракция которого проводилась методом азотнокислотного разложения. После чего по методу, апробированному на модельных растворах, проводилось осаждение РЗЭ из кислотных вытяжек.

Таблица 3. Результаты извлечения РЗЭ

Анализируемый раствор	Модельный раствор			Кислотная вытяжка
	1	2	3	
Степень извлечения, %	50,94	50,57	49,76	41,97

Из представленных результатов видно, что рассматриваемый метод позволяет проводить извлечение из фосфатного сырья с помощью фосфата аммония, однако степень извлечения в условиях данного эксперимента не высока. Но согласно литературным источникам изменение условий осаждения может повысить степень извлечения до 90%. Также возможно рассмотрение данного метода извлечения РЗЭ в качестве дополнительной очистки при использовании других способов переработки.

Список литературы:

1. Dostal, J. Rare Earth Element Deposits of Alkaline Igneous Rocks [Text] / J. Dostal // Resources. - 6(3). - 2017. - 34 p.
2. Киселев, Е. А. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской

Федерации в 2019 году. [Текст]: Государственный доклад // Е. А. Киселев. – М., - 2020. - 494 с.

3. Петров Е. И. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году». Москва, - 2021. - 568 с.

4. Быховский Л.З., Ануфриева С.И., Тигунов Л.П. Реальные сырьевые источники редкоземельного сырья. //Тез. докл. конф. «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ». М.: «ГИНЦВЕТМЕТ», 2014. С.33-38.

5. Будник В. А., Бобровский Р. И., Кондратьев А. С., Смаков М. Р. Способ переработки отходов фосфогипса с получением концентрата РЗЭ и гипса строительного // патент – RU2708718C1 - 2019

6. Soltani, Faraz & Abdollahy, Mahmoud & Petersen, Jochen & Ram, Rahul & Koleini, SM Javad & Moradkhani, Davood. Leaching and recovery of phosphate and rare earth elements from an iron-rich fluorapatite concentrate: Part II: Selective leaching of calcium and phosphate and acid baking of the residue. Hydrometallurgy. 2018

7. Hammas-Nasri, I. Rare earths concentration from phosphogypsum waste by two-step leaching method. / I. Hammas-Nasri, K. Horchani-Naifer, M. Férid, D. Barca // Int. J. Miner. Process. – 2016. – Vol. 149. – P. 78–83.

8. Alemrajabi, M. Recovery of rare earth elements from nitrophosphoric acid solutions. / M. Alemrajabi, Å.C. Rasmuson, K. Korkmaz, K. Forsberg // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 169. – P. 253–262.

9. Патент № 2545337 Российская Федерация, МПК C01 F 17/00 (2006.01), C01 B 25/238 (2006.01), B01 J 41/00 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты: № 2013133096/05. – 2018.

10. Cheremisina, O. Comparison of extraction methods for extraction of iron, aluminum, manganese and titanium using carboxylic acids and natural vegetable oils from water-salt systems. / O. Cheremisina, D. Lutsky, A. Fedorov // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. – 2017. – Vol. 17, – № 11. – P. 803–810.

УДК 661.525

Мазурок Г.В., Почиталкина И.А.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ГРАНУЛИРОВАНИЯ НИТРАТА АММОНИЯ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Мазурок Георгий Викторович – студент 1-ого курса магистратуры кафедры неорганических веществ и электрохимических процессов; shortway@yandex.ru.

Почиталкина Ирина Александровна – доктор химических наук, профессор кафедры неорганических веществ и электрохимических процессов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Мнусская площадь, 9.

В статье рассмотрены технологии гранулирования аммиачной селитры, включая продукты с модифицирующими добавками, приведены расчеты технологических параметров гранулирования нитрата аммония высокой плотности и охлаждения полученных гранул: расхода воздуха и плава аммиачной селитры, температуры гранул в башне и на выходе из аппарата кипящего слоя.

Ключевые слова: аммиачная селитра, грануляционная башня, барабанная грануляция, скоростной барабанный гранулятор, температура гранул аммиачной селитры.

DETERMINATION OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS FOR THE PROCESS OF GRANULATION OF HIGH-DENSITY AMMONIUM NITRATE

The article considers technologies of ammonium nitrate pelletizing, including products with modifying additives, calculations of technological parameters of high-density ammonium nitrate pelletizing and cooling of obtained pellets are given: air consumption and ammonium nitrate melting, temperature of pellets in the tower and at the outlet of the fluidized bed apparatus.

Keywords: ammonium nitrate, granulation tower, drum granulation, high-speed drum granulator, temperature of ammonium nitrate granules.

Введение

Гранулированные продукты получают по 2 известным технологиям: методом приллирования и окатывания [1,4].

Преимуществами гранулированных продуктов являются: удобство транспортировки и хранения, постоянный гранулометрический состав.

В гранулированном виде выпускается ряд продуктов крупнотоннажного производства, в числе которых нитрат аммония [2].

По совокупности положительных характеристик – отсутствию балласта, высокому содержанию азота (34,5%) в легкодоступной форме и сравнительно низкой стоимости продукта – аммиачная селитра (АС) является одним из наиболее востребованных азотных удобрений. В связи с увеличением спроса на гранулированный нитрат аммония, а также ужесточением требований к качеству выпускаемой продукции и снижению экологической нагрузки при ее производстве традиционная технология претерпевает постоянные изменения [1-3*].

На сегодняшний день самым распространенным методом получения гранулированной аммиачной селитры, в том числе, и с модифицирующими добавками является грануляция высококонцентрированного плава в башне [4]. Альтернативой данному методу является барабанная грануляция плава, позволяющая при прочих равных качественных показателях получать продукт с более высоким значением статической прочности. Причиной тому служат с одной стороны – наличие готового центра кристаллизации в виде ретура, а с другой –

получение более плотной структуры гранул в процессе их окатывания и уплотнения в результате перемещения по поверхности барабана, сопровождающемся упрочнением связей в результате перехода жидкой фазы в твердую [5, 6].

Определение оптимальных технологических параметров, в частности, температуры гранул в нижней части грануляционной башни и на выходе из аппарата кипящего слоя, расхода воздуха для охлаждения гранул в башне и аппарате кипящего слоя при соблюдении определенных условий обеспечивает заявленное качество готового продукта. Отклонение от регламентированного режима влечет за собой ухудшение товарных свойств продукта, состояние рабочих поверхностей аппаратов и значительные потери продукта при уносе из грануляционной башни [7].

Целью данной работы являлось использование расчетного метода для определения оптимальных технологических параметров стадии гранулирования в башне и охлаждения гранул нитрата аммония в аппарате КС при модернизации схемы АС-72.

В задачи работы входило: изучение технологии гранулирования плава аммиачной селитры на примере схемы АС-72М (рис.1) в башне (поз. 10) и охлаждения гранул (поз. 12), определение оптимальных технологических параметров указанных процессов и оценка технологической и экономической целесообразности модернизации, включающей изменение высоты гранбашни и, связанных с этим технологических параметров (температуры гранул аммиачной селитры в нижней части грануляционной башни), а также отводе части отходящего потока из

аппарата КС и, связанных с этим параметров (температуры гранул аммиачной селитры на выходе из него) при максимально возможной производительности.

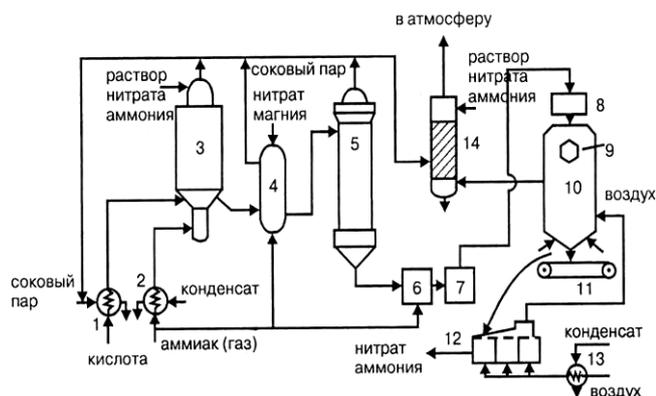


Рис. 1 – технологическая схема АС-72М

Методология расчета технологических параметров

Гранулированная аммиачная селитра должна соответствовать требованиям ГОСТ 2-2013 [8]. Особое влияние на товарные свойства готового продукта оказывает температура гранул на выходе из аппарата кипящего слоя. Для ее поддержания требуется определить количество подаваемого воздуха, который подбирается в соотношении подаваемого воздуха из атмосферы и аппарата кипящего слоя.

Увеличение спроса на удобрение ставит перед производителями задачу увеличения мощности производства, что возможно при увеличении геометрических параметров грануляционной башни.

Для определения технологических параметров грануляции плава и охлаждения гранул использовали три варианта балансовых расчетов, в каждом из которых рассчитывались и сравнивались различные технологические условия.

Варианты расчетов:

1 вариант. Температура атмосферного воздуха 30 °С. Кондиционеры для 2-ой и 3-ий секции аппарата слоя кипящего включены.

2 вариант. Температура атмосферного воздуха 30 °С. Кондиционеры для 2-ой и 3-ий секции аппарата слоя кипящего включены, воздух в башню поступает из 1-ой секции аппарата кипящего слоя, а из 2-ой и 3-ий отводится на очистку в скруббер. Разная производительность по готовому продукту.

3 вариант. Температура атмосферного воздуха 30 °С. Кондиционеры для 2-ой и 3-ий секции аппарата кипящего слоя включены, воздух в башню поступает из 1-ой секции аппарата кипящего слоя, а из 2-ой и 3-ий отводится на очистку в скруббер. Разная высота полета гранул.

Результаты расчетов

Методом балансовых расчетов получены следующие технологические параметры: расходы воздуха 900541 кг/ч (до модернизации 899751 кг/ч), температура гранул в конце полета 110 °С (до модернизации 117 °С), температура воздуха после смешения в нижней части башни 39 °С (до

модернизации 47 °С), температура гранул после III секции аппарата кипящего слоя 35 °С (до модернизации 37 °С), отношение массового расхода воздуха к массовому расходу готового продукта 7,16 (до модернизации 8). Сравнение полученных результатов показало перспективность предполагаемой модернизации.

Результаты расчета представляют особый интерес в настоящее время, так как спрос на аммиачную селитру увеличивается с каждым годом, а для модернизации производств требуются определенные технологические, строительные и экономические решения.

Заключение

Выполненные расчеты показывают возможность увеличения производительности схемы АС-72 за счет модернизации гранбашни и аппарата охлаждения гранул кипящего слоя, соответственно, и снижение потерь готового продукта и экологической нагрузки за счет разделения отходящего потока воздуха из аппарата КС и снижения в нем содержания аммиачной селитры.

Список литературы

1. Технология аммиачной селитры / под ред. проф. В.М.Олевского. М.: Химия, 1978.
2. Почиталкина И. А., Петропавловский И. А., Кондаков Д.Ф., Усмонов К.П. Влияние неорганических добавок на свойства аммиачной селитры // Химическая промышленность сегодня. 2012, №3, С. 4-7.
3. Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Усмонов К.П. Кремнийсодержащие природные модификаторы аммиачной селитры // Химическая технология. 2012, №11, С. 455-460
4. Ю.А. Таран. Изменение гранулометрического состава продукта, догранулируемого окатыванием по технологии «Fattening» / Ю.А. Таран, Р.В. Морозов, А.В. Таран, А.Л. Таран // Вестник МИТХТ. -2014. - Том 9. -№3. – С. 45 – 50.
5. Чернышев А.К., Левин Б.В., Туголуков А.В., Огарков А.А., Ильин В.А. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение/А.К. Чернышев, Б.В. Левин, А.В. Туголуков, А.В. Огарков, В.А. Ильин; под ред. Б.В. Левина, А.В. Туголукова. – М., 2009. – 544 с.
6. Г.В. Мазурок. Варианты получения гранулированного продукта в производстве аммиачной селитры / Г.В. Мазурок, И.А. Почиталкина // Успехи в химии и химической технологии. -2021. -Том 35. - №6. – С. 59 – 61.
7. И.А. Почиталкина. Исследование сорбции влаги гранулированным нитратом аммония / И.А. Почиталкина, Н.В. Николаева, В.В. Соколов // Вестник пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. -2020. -№2. – С. 179-188.
8. ГОСТ 2 - 2013. Селитра аммиачная. Технические условия. -ГОСТ 2-85; Введ. с 01.07.2014. - Москва: Изд-во стандартов, 2014. – 22 с.

УДК 544.72

Огнева А.М., Фидченко М.М., Алехина М.Б.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ИОНАМИ Fe(II) УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОЙ ГЛИНЫ И ШИННОЙ КРОШКИ

Огнева Александра Михайловна, обучающийся магистр 1 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

e-mail: ogneva.emal.sasha@mail.ru

Фидченко Михаил Михайлович, аспирант 4 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

e-mail: fidchenkomm@mail.ru

Алехина Марина Борисовна, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов,

e-mail: mbalekhina@yandex.ru

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

125047, Москва, Миусская пл., 9

Углеродно-минеральные материалы, полученные из природных минералов и шинной крошки были модифицированы ионами Fe²⁺. Полученные материалы были испытаны в качестве катализатора процесса Фентона для очистки сточных вод от ПАВ.

Ключевые слова: *углеродно-минеральные катализаторы, пероксид водорода, ПАВ, монтмориллонит, шинная крошка*

MODIFICATION OF CARBON-MINERAL MATERIAL BASED ON NATURAL CLAY AND TIRE CRUMB WITH Fe(II) IONS

Ogneva A.M., Fidchenko M.M., Alekhina M.B.

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

Carbon-mineral materials obtained from natural minerals and tire crumbs have been modified with Fe²⁺ ions. The obtained materials were tested as a catalyst for the Fenton process for the treatment of wastewater from surfactants.

Keywords: *carbon-mineral catalysts, hydrogen peroxide, surfactant, montmorillonite, tire crumb*

Гетерогенный процесс Фентона является одним из наиболее эффективных и широко используемых разновидностей Advanced Oxidation Processes (AOPs), используемых для очистки промышленных стоков от устойчивых органических загрязнителей. Разработка разнообразных гетерогенных катализаторов для процесса Фентона позволит обеспечить необходимые параметры в различных технологиях водоочистки. Среди перспективных гетерогенных Фентон-катализаторов, в настоящее время, особое место занимают ферриты металлов и композиты на их основе [1].

Одним из таких композитов может быть композит на основе природных алюмосиликатов и шинной крошки, модифицированный ионами Fe²⁺.

Целью настоящего исследования был синтез образцов углеродно-минерального материала (УММ), модифицирование их ионами железа(II) и тестирование каталитических свойств в процессе очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ. Минеральной составляющей композита выступала глина Борщевского месторождения Калужской области с содержанием монтмориллонита 65 мас. % и содержанием железа 7,8 мас. %. Источник углерода был представлен шинной крошкой - продуктом переработки автомобильных шин. Смесь частиц глины и шинной крошки гранулировали, полученные гранулы подвергали пиролизу при температуре 750°C [2].

Содержание железа в пиролизованных образцах варьировало в пределах 2,3–3,9 мас. %.

Модифицирование образцов, пиролизованных при температуре 750°C, ионами Fe²⁺ проводили по следующей методике. В коническую колбу на 250 мл вносили заданную навеску (0,5 г), предварительно высушенную при 105 °C до постоянной массы УММ, 100 мл водного раствора, содержащего ионы железа, и оставляли в контакте на заданный промежуток времени (от 2 до 12 суток). По истечении этого срока адсорбент отделяли под вакуумом от раствора на фильтре с подложкой из пористого стекла. УММ, не снимая с фильтра, промывали несколькими порциями 0,1н раствора NaOH до достижения значения pH промывной воды, равного 10. pH контролировали с помощью pH метра.

Затем фильтры с сорбентом высушивали в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 2 ч. Модифицированные железом УММ использовали в процессах разложения пероксида водорода в статических условиях.

Полученные образцы УММ содержали железо в диапазоне 30-50 мг/г. С использованием полученных УММ провели эксперименты по разложению пероксида водорода. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Каталитическое разложение пероксида водорода на образцах УММ, модифицированных железом (С_{нач} H₂O₂=150 мг/л, pH раствора=10; N p-ра Na₂S₂O₃=0,0463 г-экв/л, V_{пробы}= 50 мл, m_{УММ}= 0,1 г, время контакта 1 ч, 70°C)

Образец УММ	Содержание железа в образце, мг/г	Объем Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	Остаточное содержание H ₂ O ₂ , мг/л	Степень разложения H ₂ O ₂ , %
1	30,3	4,8	40,8	72
2	35,0	2,6	22,5	84
3	37,4	0,5	4,3	97
4	39,5	1,2	10,3	93
5	42,4	2,7	23,0	84
6	46,8	3,0	25,5	83
7	50,4	4,0	34,0	77
не модифицированный образец	30,5	4,5	42,50	71

Как видно из табл. 1, значение степени разложения H₂O₂ с ростом содержания железа в образцах проходит через максимум (97 %) и далее уменьшается. Такой эффект может быть объяснен быстрым окислением ионов Fe²⁺ до ионов Fe³⁺ [3]. Таким образом, было показано, что на модифицированных железом образцах УММ-750 степень разложения H₂O₂ составила 93-97% при содержании железа 37-40 мг/г. На полученных образцах были проведены эксперименты по деструктивному окислению НП АВ (неонол АФ9-10) в динамических условиях. Начальная концентрация НП АВ составляла 50 мг/л, концентрация H₂O₂ – 100 мг/л, достигнутая степень очистки от неонола АФ9-10 составила 89%.

Список литературы

- Gautam P. Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review / P. Gautam, S. Kumar, S. Lokhandwala // Journal of Cleaner Production. – 2019. – Vol. 237. P. 117639.
- Фидченко М.М., Безносюк А.Н., Алехина М.Б. Окислительная деструкция НП АВ в водных растворах в присутствии катализаторов на основе монтмориллонитовой глины и шинной крошки // Материалы V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» 30 июня – 3 июля 2021 года, Серебряный Плѣс», Костромская область. С. 442-446.
- F. Emamia A.R. Tehrani-Bagha K. Gharanjig F.M. Menger. Kinetic study of the factors controlling Fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye//Desalination. 2010. T. 257. C. 124-128.

УДК 661.857

Перунова Е.Ю., Морозов А.Н., Крюков А.Ю.

ПРОЗРАЧНЫЕ ТОКОПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ И ФУНКЦИОНИЛИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Перунова Елена Юрьевна, студентка 2 курса магистратуры кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева
iMOROZOV@gmail.com

Морозов Александр Николаевич, к.х.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева

Крюков Александр Юрьевич, доцент кафедры физической химии 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 настоящей работе представлены результаты исследования влияния природы и толщины слоя УНТ на оптоэлектронные свойства ППП на основе НН Ag. С помощью СЭМ продемонстрировано, что в качестве защитных покрытий следует использовать ковалентно функционализированные УНТ. Показано, что применение УНТ для получения многослойных композитных ППП позволяет не только защитить НН Ag, но и снизить расход серебра.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, нанонити, серебро, прозрачные проводящие пленки, напыление

TRANSPARENT CONDUCTIVE COATINGS BASED ON SILVER NANOPARTICLES AND FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES

Perunova E.Yu., Morozov A.N., Krukov A.Yu.

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

This paper presents the results of studying the effect of the nature and thickness of the CNTs layer on the optoelectronic properties of TCFs based on Ag NWs. Using SEM, it was demonstrated that covalently functionalized CNTs should be used as protective coatings. It is shown that the use of CNTs for the production of multilayer composite TCFs makes it possible not only to protect Ag NWs, but also to reduce the consumption of silver.

Keywords: carbon nanotubes, nanowires silver, transparent conductive films, spray-coating

В настоящее время технологии оптоэлектроники широко внедрились в различные сферы деятельности человека. Одними из основных компонентов любого оптоэлектронного устройства являются прозрачные проводящие покрытия (ППП). Среди материалов для получения ППП на рынке лидирует оксид индия, легированный оловом (ITO). С помощью него удается получать покрытия с поверхностным сопротивлением <15 Ом/кв и прозрачностью выше 90%. Несмотря на превосходные оптоэлектронные свойства ITO, у пленок данного материала есть существенные ограничения применения, к которым относится низкая механическая прочность на изгиб и тенденция увеличения стоимости индия из-за его дефицита. В связи с этим поиск новых материалов для создания ППП представляется весьма перспективным и своевременным направлением исследований.

В качестве альтернативных материалов ITO сейчас рассматриваются: легированные оксиды металлов, проводящие полимеры, нанонити (НН) металлов и углеродные наноматериалы [1]. Среди перечисленных вариантов наиболее перспективными являются НН металлов, обладающие высокой проводимостью. Нанонити представляют собой анизотропные кристаллы чистого металла, у которых длина значительно превышает диаметр. Для получения ППП используются НН из серебра, золота или меди. Благодаря высокой химической стойкости золото является наиболее предпочтительным

материалом. В то же время, из-за высокой стоимости применение золота для получения ППП весьма ограничено. Медь и серебро обладают относительно низкой химической стабильностью, что сильно ограничивает их области применения. Для получения химически стабильных ППП на основе металлических НН используются различные варианты защиты. Углеродные наноматериалы являются одними из наиболее перспективных материалов для создания химически стабильных композитных ППП на основе металлических НН [2].

В настоящей работе представлены результаты исследования морфологии и оптоэлектронных свойств композитных ППП на основе НН Ag и углеродных нанотрубок (УНТ).

Композитные пленки получали путем напыления соответствующих водных дисперсий на стеклянные подложки. Сначала наносили слой из НН Ag, синтезированных сольвотермальным методом [3], а затем защитный слой различной толщины из многослойных УНТ. В качестве исходных материалов для получения водных дисперсий были использованы нефункционализированные УНТ (1-УНТ) и функционализированные УНТ (2-УНТ - HNO_3 ; 3-УНТ – обработка смесью $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$). Дисперсии из УНТ получали путем их диспергирования с помощью ультразвукового гомогенизатора.

На рис. 1 представлены микрофотографии участков поверхности полученных покрытий со светопропусканием около 80%.

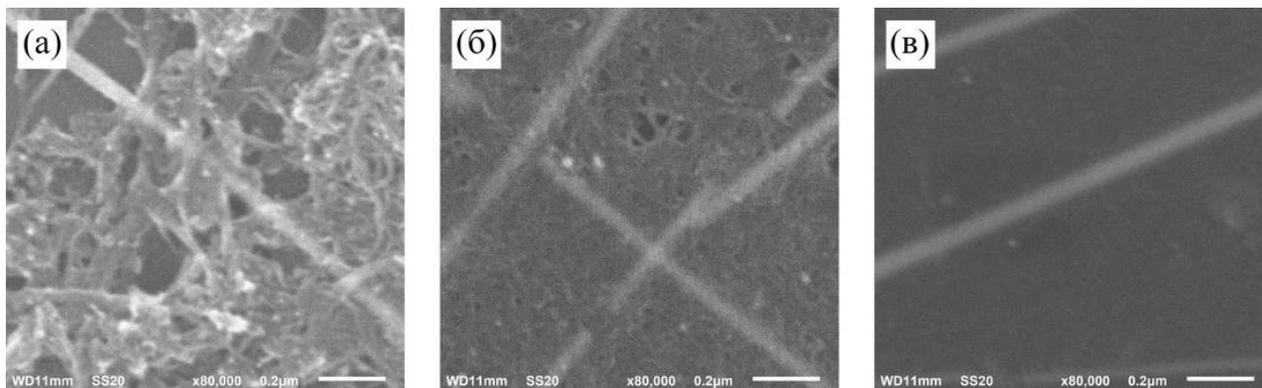


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ композитных покрытий на основе НН Ag и различных УНТ: (а) – 1-УНТ, (б) – 2-УНТ, (в) – 3-УНТ

Видно, что морфология поверхности полученных образцов сильно различается. В случае использования нефункционализированных УНТ наблюдается плохая изоляция НН Ag. При нанесении функционализированных УНТ на поверхности покрытия из НН Ag происходит формирование достаточно равномерной и плотной углеродной пленки. Стоит отметить, что в структуре образца 2-УНТ просматривается формирование макропористой структуры из УНТ, в то время как в образце 3-УНТ образование каких-либо пор не наблюдается.

Влияние природы и количества наносимых УНТ на значение поверхностного сопротивления и светопропускание формируемых покрытий на основе НН Ag представлено на рис. 2.

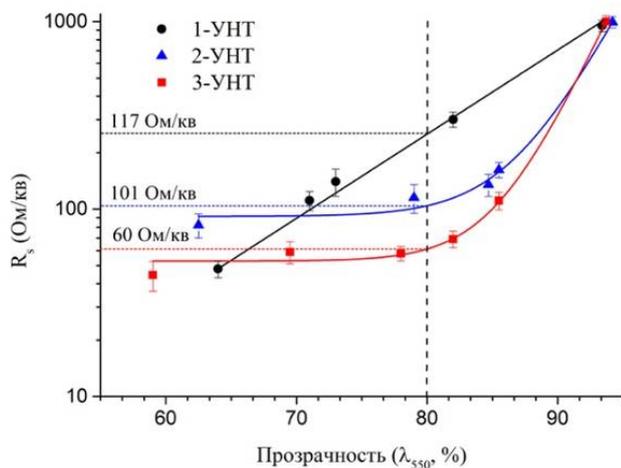


Рис. 2. Влияние толщины слоя различных УНТ на характеристики пленок из НН Ag

Из представленных зависимостей видно, что для образца 1-УНТ с увеличением толщины слоя УНТ наблюдается монотонное линейное уменьшение поверхностного сопротивления и

светопропускания. Для образцов 2-УНТ и 3-УНТ увеличение толщины слоя УНТ сначала приводит к резкому снижению поверхностного сопротивления, а затем не оказывает никакого влияния. Характер данных зависимостей обусловлен тем, что функционализированные УНТ обладают более низкой проводимостью, чем нефункционализированные. Проводя сравнения оптоэлектронных свойств полученных покрытий, наилучшие результаты при прозрачности 80% продемонстрировал образец 3-УНТ. Таким образом, показано, что использование пленок из функционализированных УНТ подходит для использования их в качестве защитного покрытия для ППП из НН Ag. Применение УНТ позволяет не только защитить НН Ag, но и снизить расход серебра при создании ППП.

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева по гранту Минобрнауки РФ №13.ЦКП.21.0009.

Список литературы

1. He L., Tjong S.C. Nanostructured transparent conductive films: Fabrication, characterization and applications // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2016. V.109. PP. 1 - 101.
2. А.Н. Морозов, А.Ю. Крюков, К.А. Потапова, А.В. Колесников, А.В. Десятов, В.А. Колесников. Композиционные токопроводящие покрытия для прозрачных электродов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – ТОМ XXX, № 2. – С. 36-38.
3. Перунова Е.Ю., Морозов А.Н. Влияние условий сольвотермального процесса на морфологию получаемых наночастиц серебра // *Успехи в химии и химической технологии*. Т.34. №4. С. 40 – 42.

УДК 547.1'13: 535.372

Попкова Л.В., Секачева А.Ю., Рунина К.И., Петрова О.Б.

ПОЛУЧЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ И ПЛЕНОК

Попкова Лидия Викторовна – студентка 1 курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, ehco871@gmail.com;

Секачева Анна Юрьевна – студентка 2 курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов,

Рунина Кристина Игоревна – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов,

Петрова Ольга Борисовна – доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии кристаллов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Мнусская площадь, дом 9.

Гибридные органо-неорганические материалы синтезировали твердофазным методом в различных условиях из термически устойчивого металлокомплексного ИК-люминофора – трис-(8-оксихинолята) иттербия и неорганических оксидных и фторидных матриц (PbO, PbF₂, CaF₂). На основе полученных гибридных материалов методом капиллярного нанесения изготовлены пленки на различных поверхностях. Порошки и пленки гибридных материалов проявляют интенсивную фотoluminesценцию в видимой и ИК-областях спектра. Наилучшие показатели интенсивности в ИК-области демонстрирует гибридный материал на основе PbO.

Ключевые слова: гибридные материалы, органические люминофоры, люминесценция, тонкие пленки, капиллярное нанесение, ИК-диапазон

SYNTHESIS OF INFRARED LUMINESCENT HYBRID ORGANIC-INORGANIC POWDERS AND FILMS

Popkova L.V., Sekacheva A. U., Runina K. I., Petrova O. B.

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

Hybrid organic-inorganic materials were synthesized by the solid-phase method under various conditions from a thermally stable metal-complex IR phosphor, ytterbium tris-(8-hydroxyquinolate), and inorganic oxide and fluoride matrices (PbO, PbF₂, CaF₂). On the basis of the obtained hybrid materials, films were made on various surfaces by capillary deposition. Powders and films of hybrid materials exhibit intense photoluminescence in the visible and IR regions of the spectrum. The best intensity in the IR region is demonstrated by the hybrid material based on PbO.

Key words: hybrid materials, organic phosphors, luminescence, thin films, capillary deposition, IR-region

Введение

Гибридные материалы (ГМ) – материалы, образованные за счет сочетания различных компонентов (неорганических и органических), связанных между собой на молекулярном уровне. Основная идея разработки ГМ заключается в объединении органических и неорганических строительных блоков для получения материала, наделенного свойствами обоих компонентов (аддитивность), что в конечном итоге, помогает преодолеть структурные ограничения обычных материалов (полимеров, керамики, металлов и т. д.) [1-2]. Еще одной целью является достижение заметного улучшения свойств материалов, поскольку получаемый в результате материал обычно не только сочетает в себе свойства органической и неорганической систем, но также может обладать дополнительными свойствами, возникающими в результате взаимодействия обоих компонентов (синергетический эффект).

Полученные ранее на кафедре химии и технологии кристаллов ГМ обладали люминесценцией в видимом диапазоне [3-5]. Попытка получить ИК-излучающий гибрид расплавленным методом на основе Yb-комплексов привела к тому, что люминесценция в ИК-области была почти на 3 порядка меньше видимой люминесценции из-за

обменных реакций в расплаве приводящих к потере связей Yb с лигандами [6]. Таким образом, для получения эффективных ИК-люминофоров гибридных материалов актуально использовать другие методы синтеза с низкой температурой. Было решено использовать твердофазный метод, как простой и не требующий таких высоких температур как расплавленный.

В качестве неорганической матрицы были использованы тонкодисперсные порошки фторидов свинца (PbF₂), кальция (CaF₂), а также оксид свинца (PbO). В качестве органического люминофора был использован люминофор трис-(8-оксихинолят) иттербия (Ybq₃).

Экспериментальная часть

Твердофазный синтез проводили после тщательного перемешивания навесок матрицы с 5 мас.% Ybq₃. Термообработку проводили в течение 2 часов при температурах 200, 300 или 350 °С; одну навеску оставляли без термообработки (только механоактивация [7]). На основе наиболее удачных (с максимальными интенсивностями люминесценции) порошковых ГМ, изготавливали пленочные ГМ методом капиллярного нанесения [8]. Порошки ГМ диспергировали в водном растворе поливинилового спирта (5 мас.%) и тщательно перемешивали с

помощью УЗ-ванны. Полученную суспензию заливали в капиллярный фломастер (диаметр пор 10 мкм). Пленки были нанесены на предметные стекла, поверхность корундовой керамики, алюминиевую фольгу, стеклотекстолит, дерево и бумагу.

Для уточнения состава фаз ГМ после термообработки использовали рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы снимали на дифрактометре Equinox 2000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ 10-100°, при шаге сканирования 0.01° и экспозиции 2 с/шаг. Расшифровка дифрактограмм проводилась в программе Match! (2003-2015 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany).

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) ГМ с Ybq_3 исследовали при двух длинах волн возбуждения: при 785 нм (непосредственное возбуждение Yb^{3+}); при 370 нм (возбуждение лигандов) в двух спектральных диапазонах: 300-1100 нм на спектрометре QE65000 (Ocean Optics) и 400-700 нм на спектрофотометре Fluorolog 3D (Horiba Jobin Yvon). Спектры пленочных ГМ исследовали так же, как и порошковых. Обработка полученных спектров проводилась с помощью программного обеспечения OriginPro 8 SR4. Все измерения ФЛ проводились при комнатной температуре.

Синтезированные в ходе твердофазного синтеза ГМ в системе $(\text{CaF}_2+\text{Ybq}_3)$, однофазные и соответствуют фториду кальция. При возбуждении длиной волны 377 нм (рис. 1а) в спектрах ГМ наблюдаются широкие полосы ФЛ в видимой и ИК-области спектра.

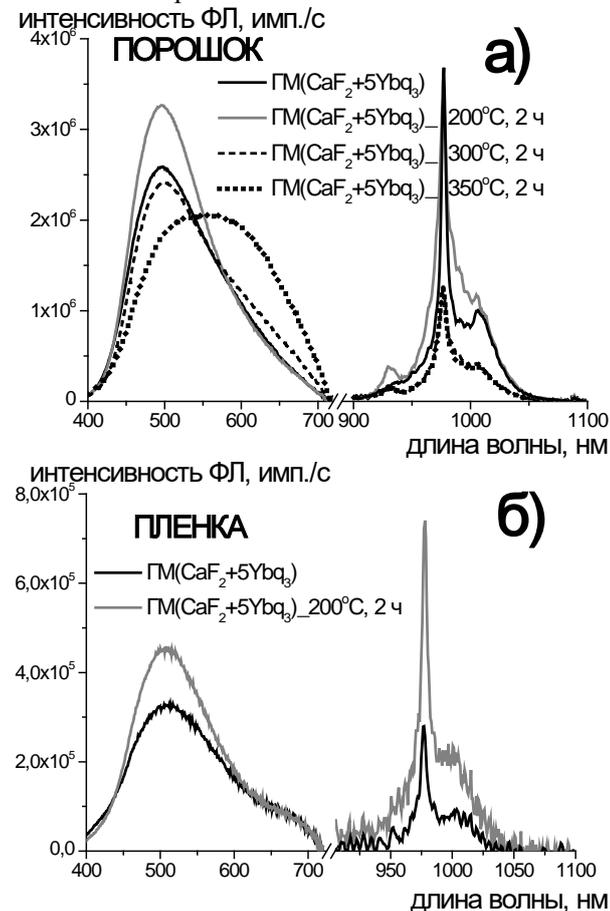


Рис. 1. Спектры ФЛ порошкообразных (а) и пленочных (б) ГМ $(\text{CaF}_2+\text{Ybq}_3)$ при возбуждении 377 нм.

Характерно, что наибольшая интенсивность ФЛ наблюдается у ГМ при термообработке при 200 °С, а при термообработке в 350°С максимум смещается в более длинноволновую область к 588 нм, что может быть связано с формированием комплексов Caq_2 [7]. Таким образом, твердофазный синтез позволяет получить порошковый ГМ с эффективной передачей возбуждения с органических лигандов на ион Yb^{3+} , что обеспечивает интенсивную люминесценцию в ИК-области. В пленочных ГМ тоже наблюдается люминесценция как в видимой, так и в ИК-области спектра, с максимумами в $\lambda^{\text{max}}=523 \text{ нм}$ и $\lambda^{\text{max}}=977 \text{ нм}$ соответственно (рис. 1б – здесь и далее приведены спектры ФЛ пленок, нанесенных на стекло).

Кристаллическая структура ГМ в системе $(\text{PbF}_2+\text{Ybq}_3)$ соответствуют ромбической фазе $\alpha\text{-PbF}_2$. На спектрах люминесценции в данной системе наблюдается широкая полоса ФЛ в видимом диапазоне, с небольшим смещением максимума в более длинноволновую область к 570 нм при термообработке 350 °С (рис. 2а). В ИК-области также наблюдается полоса ФЛ в диапазоне 900 – 1050 нм, наибольшую интенсивность люминесценции показывают образцы без термической обработки.

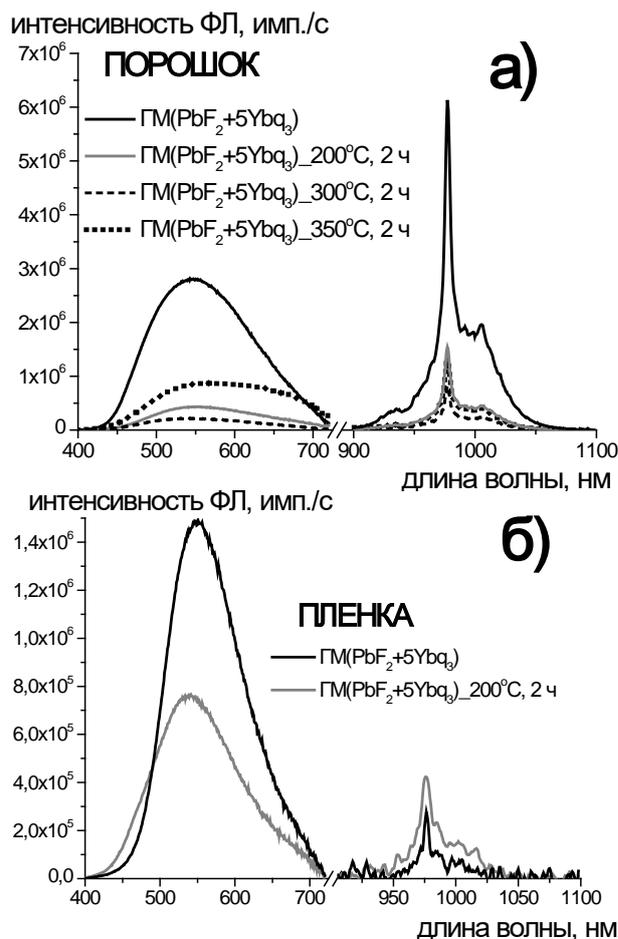


Рис. 2. Спектры ФЛ порошкообразных (а) и пленочных (б) ГМ $(\text{PbF}_2+\text{Ybq}_3)$, при возбуждении 377 нм.

В пленочных ГМ наиболее широкой и интенсивной полосой ФЛ в видимой области обладают ГМ состава $(\text{PbF}_2+\text{Ybq}_3)$, с максимумом $\lambda^{\text{max}}=550 \text{ нм}$, причем образец без термической

обработки обладает большей интенсивностью, чем прокаленный при 200°C (рис. 2б). Такое поведение полос люминесценции объясняется большей реакционной способностью фторида свинца в обменных реакциях и, соответственно, большей склонностью образовывать эффективный люминесцентный комплекс димерного фторзамещенного оксихинолята свинца [9]:



Синтезированные твердофазным методом ГМ в системе (PbO+Ybq₃) однофазные и соответствуют высокотемпературной (желтой) модификации β-PbO. Данная модификация устойчива при температуре выше 489°C, при комнатной температуре метастабильна. Однако, нагревание не привело к переходу в низкотемпературную α-модификацию (свинцовый глёт), для которой характерны красные кристаллы тетрагональной сингонии. Красных кристаллитов в образцах не наблюдалось.

При возбуждении в 377 нм (рис.3а) наблюдается интенсивная полоса ФЛ в ИК-диапазоне, с наибольшей интенсивностью у образцов термообработанных при 200°C и 300°C. Отношение ИК-составляющей к видимой для данных составов наибольшее.

Сравнение интенсивностей свечения различных ГМ в видимой и ИК-области приведено в таблице 1.

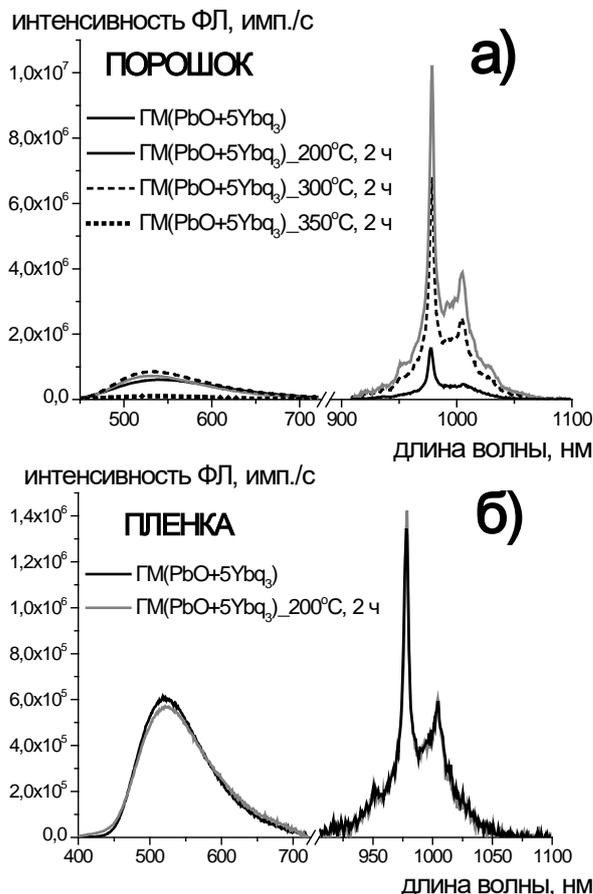


Рис. 3. Спектры ФЛ порошкообразных (а) и пленочных (б) ГМ (PbO+Ybq₃), при возбуждении 377 нм.

Таблица 1. Люминесцентные свойства порошковых и пленочных ГМ

Соста в ГМ	Термо- обработка	Порошковый препарат					Пленка				
		Видимая область (400-700 нм)		ИК-область (900-1100 нм)		Отно- шение интенс. ИК/вид	Видимая область (400-700 нм)		ИК-область (900-1100 нм)		Отно- шение интенс. ИК/вид
		λ _{ФЛ} max, нм	Интенс. ×10 ⁶ имп./с	λ _{ФЛ} max, нм	Интенс. ×10 ⁶ имп./с		λ _{ФЛ} max, нм	Интенс. ×10 ⁶ имп./с	λ _{ФЛ} max, нм	Интенс. ×10 ⁶ имп./с	
CaF ₂ + Ybq ₃	Без ТО	495	2,58	977	3,68	1,4	511	0,32	977	0,28	0,88
	200°C, 2 ч	496	3,26	976	3,32	1,0	509	0,46	978	0,74	1,61
	300°C, 2 ч	500	2,42	976	1,28	0,5	–	–	–	–	–
	350°C, 2 ч	553	2,05	976	1,25	0,6	–	–	–	–	–
PbF ₂ + Ybq ₃	Без ТО	545	2,79	977	6,13	2,2	547	1,49	976	0,28	0,19
	200°C, 2 ч	554	0,43	977	1,54	3,6	537	0,76	976	0,42	0,55
	300°C, 2 ч	543	0,22	977	0,82	3,7	–	–	–	–	–
	350°C, 2 ч	572	0,88	977	1,36	1,6	–	–	–	–	–
PbO+ Ybq ₃	Без ТО	538	0,61	977	1,56	2,6	518	0,61	978	1,34	2,20
	200°C, 2 ч	535	0,72	979	10,22	14,2	523	0,57	979	1,42	2,49
	300°C, 2 ч	533	0,86	979	6,77	7,9	–	–	–	–	–
	350°C, 2 ч	537	0,10	979	0,09	0,9	–	–	–	–	–

При возбуждении на длине волны в 785 нм прослеживаются полосы люминесценции ионов Yb³⁺, на несколько порядков менее интенсивные, чем при возбуждении 377 нм (рис. 4). Это связано с тем, что при таком возбуждении не работают

органические лиганды и, соответственно, нет «антенна-эффекта», который обеспечивает крайне высокие эффективности люминесценции металлокомплексов РЗЭ.

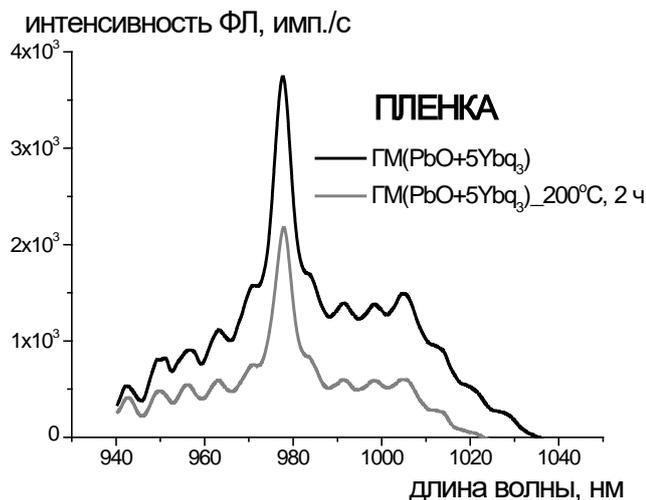


Рис. 4. Спектры ФЛ пленочных ГМ ($PbO+Ybq_3$) при возбуждении 785 нм.

Заключение

Наибольшую интенсивность ФЛ в ИК-области демонстрируют ГМ на основе матрицы PbO . Они же показывают и наибольшее значение отношения интенсивности ФЛ в ИК и видимой области. В видимой области наибольшую интенсивность проявляют ГМ на основе CaF_2 . Во всех ГМ с ростом температуры выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ уменьшается интенсивность ФЛ как в видимой, так и в ИК-области.

Пленочные ГМ наследуют закономерности ФЛ порошков на основе которых были получены. В видимой области наиболее широкой и интенсивной полосой ФЛ обладают ГМ состава (PbF_2+Ybq_3) , с максимумом $\lambda^{\text{max}}=550\text{ нм}$. У ГМ состава (CaF_2+Ybq_3) тоже наблюдается люминесценция как в видимой, так и в ИК-области спектра, с максимумами в $\lambda^{\text{max}}=523\text{ нм}$ и $\lambda^{\text{max}}=977\text{ нм}$ соответственно, однако в сравнении с другими составами они показывают худшую интенсивность свечения. Наибольшую интенсивность в ИК-области показывают образцы состава $(PbO+Ybq_3)$, причем, полосы ФЛ как в видимом, так и ИК-диапазоне у образцов с термической обработкой при $200\text{ }^\circ\text{C}$ и без нее практически полностью совпадают, что говорит о хорошей стабильности свойств этого пленочного ГМ.

Относительная интенсивность видимой части спектра при формировании пленок возрастает, по сравнению с соответствующими порошковыми препаратами, что свидетельствует о продолжении

обменной реакции Yb – комплекса с матрицей при УЗ воздействии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, Госзадание FSSM-2020-0005.

Список литературы

1. Singh A., Verma N., Kumar K. Hybrid composites: a revolutionary trend in biomedical engineering // *Materials for Biomedical Engineering*. 2019. P. 33-46.
2. Yahyaei H., Mohseni M., Ghanbari H. POSS Hybrid Materials for Medical Applications // *Springer Series on Polymer and Composite Materials*. 2018. P. 373-394.
3. Petrova O., Taydakov I., Anurova M., et al. New fluorescent hybrid materials based on Eu-complexes in oxyfluoride glass and glass-ceramic matrix // *Periodica Polytechnica: Chemical Engineering*. 2016. № 60. P. 152-156.
4. Petrova O., Taydakov I., Anurova M., Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Mozhevitina E., Avetisov I., Luminescent hybrid materials based on an europium organic complex and borate glasses // *J. Non-Cryst. Sol.* 2015. V. 429. P. 213–218.
5. Petrova O.B., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Saifutyarov R.R., Ermolaeva E.V., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Taydakov I.V., Avetisov I.Ch, Luminescent hybrid materials based on (8-hydroxyquinoline)-substituted metal-organic complexes and lead-borate glasses // *Opt. Mater.* 2017. V. 69. P. 141–147.
6. Рунина К.И., Попкова Л.В., Хомяков А.В., Аветисов Р.И., Петрова О.Б., Аветисов И.Х. Инфракрасные люминесцентные гибридные материалы на основе стеклянных неорганических матриц // *Стекло и керамика*. 2021. № 6. С. 3-7.
7. Рунина К.И., Секачева А.Ю., Петрова О.Б. Синтез люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов твердофазным методом // *Успехи в химии и химической технологии*. 2020. Т. 34, № 4 (227). С. 80–82.
8. Zykova M., Runina K., Popkova L., Petrova O., Barkanov A., Do D.T., Ta T.T., Nguyen V.L., Khomyakov A., Avetisov I., Avetisov R. Luminescent properties of organic-inorganic hybrid films fabricated by capillary coating technique // *Applied Physics A*. 2022. V. 128, № 3. P. 240.
9. Najafi E., Amini M. M., Mohajerani E., et al. Fabrication of an organic light-emitting diode (OLED) from a two-dimensional lead(II) coordination polymer // *Inorganica Chimica Acta*. 2013. № 399. P. 119-125.

УДК 661.783/.789: 661.143

Пытченко А.А., Ковалёва В.В., Казьмина К.В., Власова Т.С., Барканов А.Д., Зыкова М.П., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ БОРСОДЕРЖАЩЕГО ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОГО ЛЮМИНОФОРА

Пытченко Александр Алексеевич – бакалавр 2-го года обучения кафедры химии и технологии кристаллов; pytchenkoaa@mail.ru.

Ковалёва Владислава Витальевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры химии и технологии кристаллов,

Казьмина Ксения Вадимовна – аспирант 4-го года обучения кафедры химии и технологии кристаллов,

Власова Татьяна Сергеевна – магистр 1-го года обучения кафедры химии и технологии кристаллов,

Барканов Артём Денисович – аспирант 2-го года обучения кафедры химии и технологии кристаллов,

Зыкова Марина Павловна – кандидат химических наук, ассистент кафедры химии и технологии кристаллов;

Аветисов Роман Игоревич – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии кристаллов;

Аветисов Игорь Христофорович – доктор химических наук, заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва

Проведены исследования по одностадийному гетерофазному синтезу люминесцентных комплексов на основе оксида бора и 8-оксихинолина при проведении реакции $B_2O_3^{cryst} + 6 C_9H_7NO^{vap} \rightarrow 6 B(C_9H_6NO)_3^{cryst} + 3 H_2O^{vap}$ с выводом паров воды из зоны реакции путем ее связывания с P_2O_5 . Установлено, что в зависимости от распространения потока пара 8-оксихинолина получают люминесцентные комплексы с голубым (максимум длины волны фотолюминесценции 459 нм), либо бирюзовым (максимум длины волны фотолюминесценции 494 нм) цветами свечения. Установлено, что недостаток 8-оксихинолина в процессе синтеза приводит к образованию комплекса с голубой люминесценцией.

Ключевые слова: 8-оксихинолин, оксид бора, высокочистые вещества, люминесценция

ONE-STEP SYNTHESIS OF A BORON-CONTAINING ELEMENTORGANIC PHOSPHOR

Pytchenko A.A., Kovaleva V.V., Kazmina K.V., Vlasova T.S., Barkanov A.D., Zyкова M.P., Avetisov R.I., Avetisov I.Ch.

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

Studies have been carried out on the one-step heterophase synthesis of luminescent complexes based on boron oxide and 8-hydroxyquinoline during the reaction $B_2O_3^{crystal} + 6 C_9H_7NO^v \rightarrow 6 B(C_9H_6NO)_3^{cryst} + 3 H_2O^v$ with the removal of water vapor from the reaction zone by its binding with P_2O_5 . It has been established that, depending on the propagation of the 8-hydroxyquinoline vapor flow, luminescent complexes with blue (maximum photoluminescence wavelength 459 nm) or turquoise (maximum photoluminescence wavelength 494 nm) luminescence colors are obtained. It was found that the lack of 8-hydroxyquinoline during the synthesis leads to the formation of a complex with blue luminescence.

Key words: 8-hydroxyquinoline, boron oxide, high pure substances, luminescence

Введение

Расширения номенклатуры люминесцентных соединений является одной из задач современного материаловедения. Органические и элементоорганические люминофоры открывают широкие возможности в связи с большой вариабельностью составов за счет модифицирование лигандов. Кроме того в настоящее время большой прорыв произошел в создании органо-неорганических люминесцентных гибридных материалов [1]. Для создания новых функциональных приборов, в частности, диодных светоизлучающих структур, требуются материалы с химической чистотой 99,999 мас.%. При этом себестоимость технологий таких материалов должна быть по возможности невысокой. В этой ситуации разработка эффективных одностадийных синтезов металлокомплексных люминофоров на основе 8-оксихинолина с минимальным использованием исходных высокочистых веществ представляется актуальным [2].

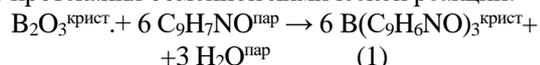
Экспериментальная часть

Гетерофазный одностадийный синтез люминесцентного бор-содержащего комплекса с 8-оксихинолином (8-Нq) проводили в реакторе,

герметично закрытом с одного конца, путем отжига порошкового препарата оксида бора (B_2O_3) в интервале температур 180-240°C в потоке пара 8-Нq, формирующегося за счет нагрева до 55-60°C и испарения кристаллического 8-Нq, размещенного в закрытом конце реактора. При этом для поглощения выделяющейся в процессе обменной химической реакции воды в холодной открытой части реактора помещали лодочку с влагопоглощающим агентом – оксидом фосфора (P_2O_5).

В двузонную печь помещали ампулу с навеской 8-оксихинолина (8-Нq) и эту зону нагревали до температуры 55-60 °С, при которой 8-оксихинолин начинал возгоняться. Во второй, более горячей зоне при температуре 240 °С, располагали лодочку с высокочистым оксидом бора в виде волокон и нагревали до температуры, соответствующей протеканию реакции. За счёт естественной конвекции пары 8-оксихинолина переносились в область реакции (1) и взаимодействовали с волокнами, образуя люминесцентный комплекс на основе бора и 8-Нq в качестве лиганда (Рис. 1). На выходе из реактора, в холодной зоне, располагали лодочку с оксидом

фосфора для поглощения паров воды, образующихся в ходе протекания обменной химической реакции:



Нагрев двузонной печи производили с помощью двухканального регулятора температуры таким образом, чтобы температура на 8-оксихинолине не поднималась выше 60°C, что могло привести к его расплавлению и прекращению протекания реакции. После достижения необходимых для протекания реакции температур в системе её выдерживали до тех пор, пока не начиналось осмоление продуктов реакции, вызванное избытком паров 8-оксихинолина. Затем полученный продукт извлекали из реактора.

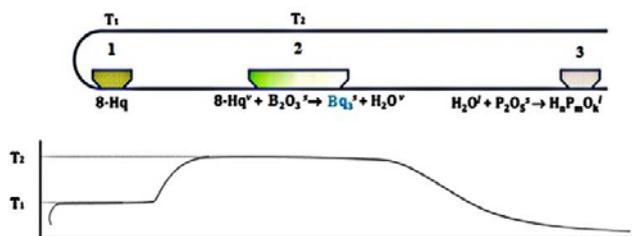


Рис. 1. Схема реакции, протекающей при одностадийном синтезе бор-содержащего комплекса с 8-Нq и профиль температур в печи: 1 – зона нагрева 8-оксихинолина; 2 – зона нагрева оксида бора; 3 – зона расположения влагопоглощающего агента – оксида фосфора. T1 – температура нагрева 8-оксихинолина; T2 – температура нагрева оксида бора.

В результате одностадийного гетерофазного синтеза на поверхности оксида бора образовалась пленка высокочистого люминесцентного бор-содержащего комплекса с 8-Нq. Анализ спектров фотолюминесценции (ФЛ) синтезированного препарата (Рис. 2) показал, что в зависимости от положения препарата в реакторе мы получали либо препарат с голубой люминесценцией с максимумом длины волны ФЛ $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 459$ нм, либо с бирюзовой люминесценцией с ФЛ $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 494$ нм.

Так как весь препарат находился практически в изотермической зоне, то можно говорить о том, что на цвет свечения оказывал поток пара 8-Нq и отходящие пары воды. Препарат, расположенный ближе к источнику 8-Нq демонстрировал бирюзовое свечение, а

препарат, удаленный от источника 8-Нq, светился голубым цветом.

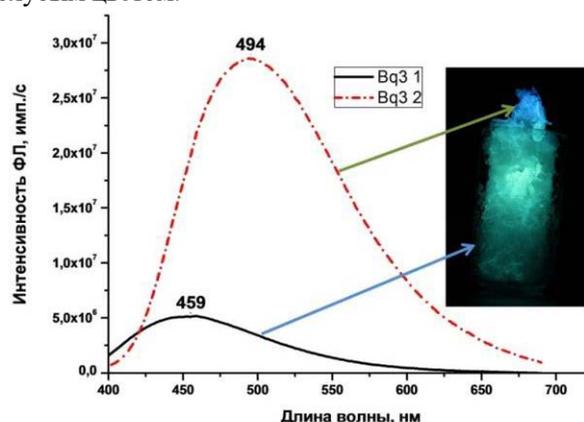


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции и фотография волоконистых препаратов V_2O_3 после синтеза в парах 8-оксихинолина.

Анализ кинетики затухания ФЛ показал (Рис. 3), что для обоих препаратов было характерно наличие двух центров свечения, отличающихся временами жизни. Как и следует из фундаментальных закономерностей комплекс с $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 459$ нм характеризовался более быстрой короткоживущей компонентой (2,18 нс), в то время как комплекс с $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 494$ нм имел более медленную короткоживущую компоненту (7,18 нс) Для долгоживущих центров свечения значения времен жизни были близки (32,3 нс против 30,4 нс).

Полученные результаты спектрально-люминесцентных исследований указывают на то, что мы имеем дело с двумя различными комплексами. Сопоставление полученных результатов с результатами исследований процессов образования люминесцентного бор-содержащего комплекса с 8-Нq в растворах изопропилового спирта и тетрагидрофурана [3] наводит на мысль об очень сложном процессе комплексообразования в системе «оксида бора – 8-Нq». С целью выяснения возможных причин столь значимых спектрально-люминесцентных различий и уточнения состава люминесцентного бор-содержащего комплекса с 8-Нq было принято решение провести синтез в тонкой пленке V_2O_3 путем ее отжига в парах 8-оксихинолина.

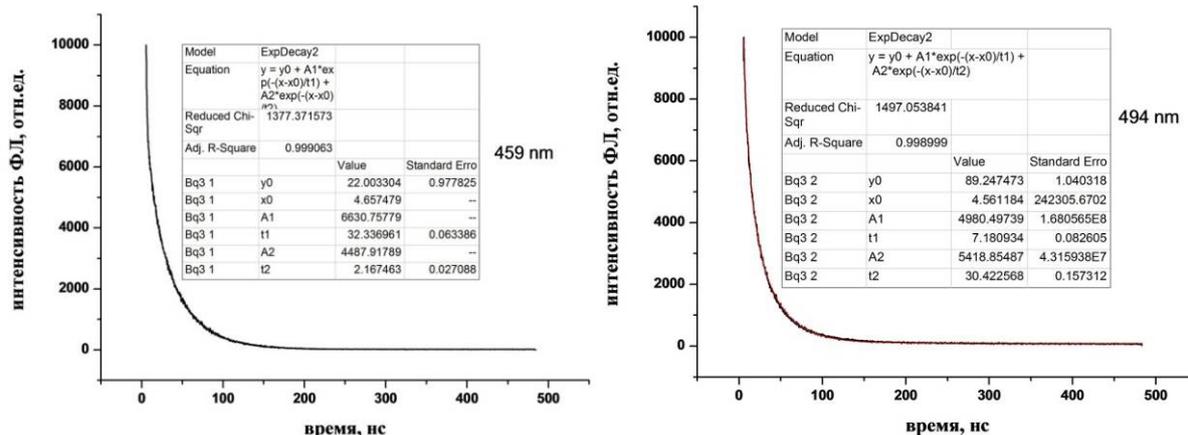


Рис. 3. Кинетика затухания ФЛ двух препаратов бор-содержащих комплексов с 8-Нq, различающихся максимумами длины волны ФЛ: 459 нм (слева) и 494 нм (справа).

Пленку B_2O_3 получали путем вакуумного термического испарения оксида бора на подложку из сапфирового стекла (Al_2O_3). Предварительно подложку очищали в кипящем растворе азотной кислоты, после чего многократно промывали бидистиллированной водой. Финальную промывку производили в «чистой комнате», используя для промывки ПАВ, деионизированную воду и воду, очищенную от взвешенных частиц на уровне менее 10 нм. После очистки подложки в перчаточном боксе загружали в механизированный подложкодержатель, в котором происходила их транспортировка до вакуумной камеры без контакта с внешней средой. В вакуумной камере производилась откачка системы до давления не ниже 5×10^{-6} мм рт. ст. Затем происходило управляемое посредством компьютерного ПО открытие подложкодержателя в вакууме с последующим процессом вакуумного термического испарения оксида

бора. Оксид бора напыляли из специального графитового испарителя, покрытого слоем нитрида бора. Толщина полученного слоя оксида бора составила 500 нм. Затем подложки с осажденным оксидом бора переносили в двузонную печь и отжигали при 240 °С в парах 8-Нq (55-60 °С) по той же схеме, что и порошковый оксид бора.

В результате реакции был получен люминесцирующий слой, анализ смыва которого азотной кислотой (99,9999 мас.%) показал, что содержание бора в пробе в 24,5 раза больше, чем алюминия (Рис. 4, 5). Из чего можно сделать вывод об образовании на подложке люминесцентного бор-содержащего комплекса с 8-Нq. Синтезированная пленка демонстрировала бирюзовую люминесценцию с $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 494$ нм.

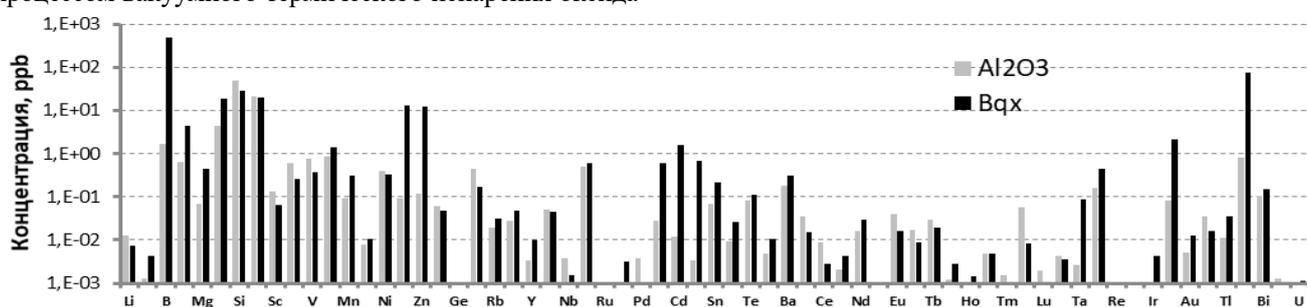


Рис. 4. Результаты определения примесного состава фона смыва подложки сапфира (Al_2O_3) и синтезированного бор-содержащего люминофора по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

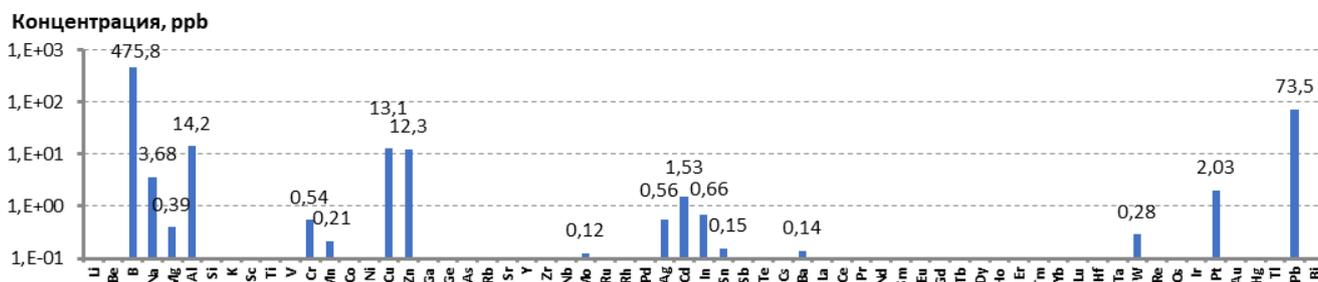


Рис. 5. Результаты определения примесного состава синтезированного бор-содержащего люминофора за вычетом фона от холостого фона сапфировой подложки при вскрытии (растворении) пробы по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Таким образом из выполненного исследования следует, что недостаток 8-Нq в процессе синтеза приводит к образованию комплекса с голубой люминесценцией. Этот вывод косвенно подтверждается результатами исследований процессов образования люминесцентного бор-содержащего комплекса с 8-Нq в растворах изопропилового спирта и тетрагидрофурана, когда при более низкой температуре получался комплекс с синей люминесценцией ($\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 420 \pm 2$ нм), в то время как разрушение боратных группировок как за счет повышения температуры, так и результате использования жесткого растворителя ТГФ, и как следствие возможности формировать комплексы с большим числом приводило к образованию комплекса с зеленой люминесценцией ($\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 528 \pm 4$ нм).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования

Российской Федерации в рамках государственного задания по проекту FSSM-2020-0005

Список литературы

- Петрова О.Б. Высокочистые комплексы 8-оксихинолина с алюминием, галлием и индием для органических светоизлучающих структур: диссертация ... доктора химических наук : 05.27.06 / Петрова Ольга Борисовна; [Место защиты: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева]. - Москва, 2019. - 174 с. : ил.
- Avetisov R., Kazmina K., Barkanov A., Zykova M., Khomyakov A., Pytchenko A., Avetisov I., One-Step Synthesis of High Pure Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum for Optics and Photonics // Materials (Basel). 2022. Т. 15. № 3. С. 734. <https://doi.org/10.3390/ma15030734>
- Ковалева В.В., Казьмина К.В., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х. Исследование образования люминесцентных бор-содержащих комплексов с 8-оксихинолином в растворах // В настоящем сборнике

УДК 666.11.01.113.2:543.421/.424.456.442.2

Савенко Л.М., Ефимочкина А.В., Степанова И.В.

ВЛИЯНИЕ СМЕШАННОГО ОКСИДА ПРАЗЕОДИМА (Pr_6O_{11}) НА СВОЙСТВА ВИСМУТГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ

Савенко Любовь Михайловна – студентка 2 курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов, savenko.luba14@gmail.com;

Ефимочкина Александра Вадимовна – студентка 4 курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов;

Степанова Ирина Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии кристаллов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

В стеклах, содержащих оксид висмута (III), существует возможность перестроения лазерной генерации в широком спектральном диапазоне 1100–1500 нм благодаря люминесценции сложных оптических центров на основе низковалентных состояний висмута. Введение в состав стекол редкоземельных ионов может расширить указанный спектральный диапазон и повлиять на структуру оптических активных центров. В текущей работе исследовано влияние иона трехвалентного празеодима на висмутовые активные центры и различные свойства висмутгерманатных стекол.

Ключевые слова: висмутгерманатные стекла, редкоземельные ионы, оксид празеодима, поглощение, люминесценция

EFFECT OF MIXED PRASEODIMIUM OXIDE (Pr_6O_{11}) ON THE PROPERTIES OF BISMUTH GERMANATE GLASS

Savenko L.M., Efimochkina A.V., Stepanova I.V.

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

In bismuth (III) oxide containing glasses, it is possible to tune laser generation in a wide spectral range of 1100–1500 nm due to luminescence of complex optical centers based on low-valence states of bismuth. The introduction of rare-earth ions into the composition of glasses can expand the indicated spectral range and affect the structure of optical active centers. In the current work, the effect of the trivalent praseodymium ion on bismuth active centers and various properties of bismuth-germanate glasses has been studied.

Keywords: bismuth-germanate glasses, rare-earth ions, praseodymium oxide, absorption, luminescence

Введение

Стекла, содержащие оксид висмута (III), характеризуются хорошими механическими и оптическими свойствами, и в них существуют сложноструктурные висмутовые активные центры (ВАЦ) на основе низковалентного висмута [1-2]. Наличие ВАЦ обеспечивает перестроение лазерной генерации висмутовых стекол в широком спектральном диапазоне 1100–1500 нм. Указанная область спектра принадлежит телекоммуникационному диапазону, поэтому висмутгерманатные стекла могут использоваться при создании оптических усилителей сигнала [1]. Ионы группы редкоземельных элементов (РЗИ) применяются в стеклах в качестве активаторов люминесценции в видимом и ИК-диапазоне спектра. Влияние редкоземельных ионов на висмутовые активные центры может существенно отражаться на свойствах висмутовых стекол [3]. В текущей работе исследуется влияние смешанного оксида празеодима (Pr_6O_{11}) на спектрально-люминесцентные и другие физические свойства висмутгерманатных стекол.

Экспериментальная часть

В исследовании использовали стекла следующих составов: $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}90\text{GeO}_2\text{-}x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (мол. %); оксид празеодима введен в стекло сверх 100 % в количестве $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1$ мол. %.

После предварительного смешения исходные высокочистые оксиды спекали, затем плавил при температуре 1100 °С на воздухе в течение 30 минут. Расплавленную смесь выдерживали в корундовом тигле на протяжении всего синтеза, затем расплав отливали на металлическую подложку комнатной температуры. После остывания готовые образцы отжигали для снижения термических напряжений и готовили в форме плоскопараллельных пластин для дальнейших исследований. Спектры поглощения синтезированных стекол снимали на спектрофотометре UNICO модели 2800 UV/VIS в диапазоне длин волн 190–1100 нм. Показатель преломления n_D исследовали на геммологическом рефрактометре МЕГЕОН 72022 при помощи иммерсионной жидкости ($n_D = 1,81$) с точностью $\pm 0,01$. Плотность стеклянных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в бидистиллированной воде с использованием оснастки для определения плотности твердых веществ ОПЛ-1 на лабораторных электронных весах M-ER 123ACF(JR) (Mercury) с точностью $\pm 0,005$. Съемку спектров фотолюминесценции проводили на спектрометре NIR Quest 512 (Ocean Optics) в диапазоне от 890 до 1740 нм, с шагом 1,67 нм при температуре 300 К ($\lambda_{\text{возб}} = 480; 520$ нм).

Полученные образцы стекол имеют преимущественно красную окраску. С ростом концентрации оксида празеодима цвет меняется от красного до смешанного желто-зеленого, что подтверждают спектры поглощения, представленные на рис. 1.

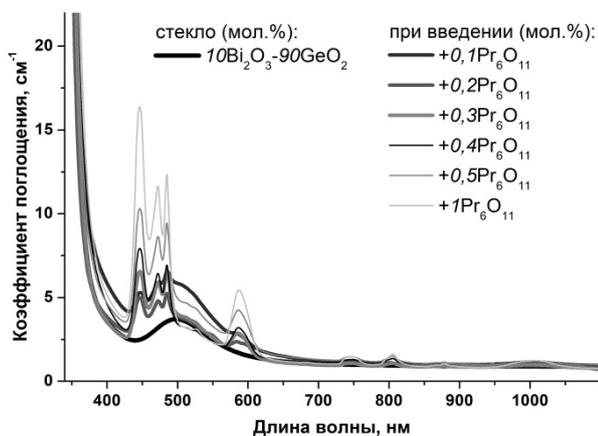
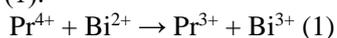


Рис. 1. Спектры поглощения синтезированных стекол

За красную окраску синтезированных стекол отвечают висмутовые активные центры (ВАЦ), поглощающие в области 500 нм [1]. Ионы трехвалентного празеодима смещают край поглощения стекол в длинноволновую область спектра, снижают интенсивность поглощения в области 500 нм и приносят в спектры свои собственные полосы поглощения: 446, 472, 484, 586, 746, 805, 878, 1006 нм [4]. За желто-зеленую окраску празеодимовых стекол, отмеченную нами при визуальной оценке, отвечают ионы Pr^{3+} .

Предполагаем, что добавление Pr_6O_{11} может регулировать количество ВАЦ в соответствии со следующим окислительно-восстановительным механизмом (1):



Повышение степени окисления висмута в связи с окисляющим взаимодействием ионов Pr^{3+} в расплаве приводит к частичному разрушению висмутовых активных центров.

Нормированные спектры фотолюминесценции висмутгерманатных стекол, легированных оксидом празеодима, приведены на рис. 2. Для изучения характера влияния ионов Pr^{3+} на ВАЦ мы уделили особое внимание люминесценции в ближней инфракрасной области спектра.

Контур спектров люминесценции празеодимовых стекол представлен двумя широкими полосами в области ~1000–1100 нм и ~1200–1270 нм. Полоса с максимумом ~1050 нм может быть обусловлена переходом ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ иона Pr^{3+} [5], полоса с максимумом ~1230–1255 нм – переходом ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ Pr^{3+} [6]. Кроме того, люминесценция в области ~1050 нм и ~1230 нм может принадлежать Bi^+ (переход ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{P}_0$) и Bi^0 (переход ${}^2\text{D}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$), соответственно [7]. Однако, добавление празеодима повышает степень окисления висмута, следовательно, люминесценция связанная с низковалентными

формами висмута, должна ослабевать. С увеличением концентрации празеодима происходит снижение интенсивности люминесценции в коротковолновой части спектра и возрастание – в длинноволновой его части. Снижение может быть вызвано частичным перекрытием полос люминесценции ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ и поглощения ${}^3\text{H}_4 \leftarrow {}^1\text{G}_4$ ионов Pr^{3+} [5] и уменьшением количества висмута в низковалентном состоянии.

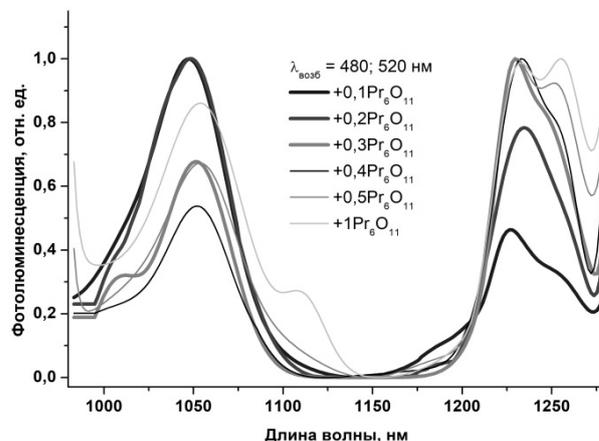


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции стекол

Измеренные значения плотности синтезированных стекол приведены на рис. 3. Смешанный оксид Pr_6O_{11} обладает высокими значениями плотности ($\rho(\text{Pr}_6\text{O}_{11}) = 6,5 \text{ г/см}^3$). Легирование им повышает плотность синтезированных стекол по сравнению с нелегированным образцом $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}90\text{GeO}_2$ ($\rho = 4,42 \text{ г/см}^3$ [8]). Зависимость значений плотности от концентрации Pr_6O_{11} носит линейный характер.

Измеренные значения показателя преломления синтезированных стекол представлены на рис. 4. У нелегированного стекла $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}90\text{GeO}_2$ значение $n_D = 1,761$ [8]. Значения показателя преломления стекол, легированных смешанным оксидом Pr_6O_{11} ($n_D = 2$), хорошо соотносятся с ростом их плотности.

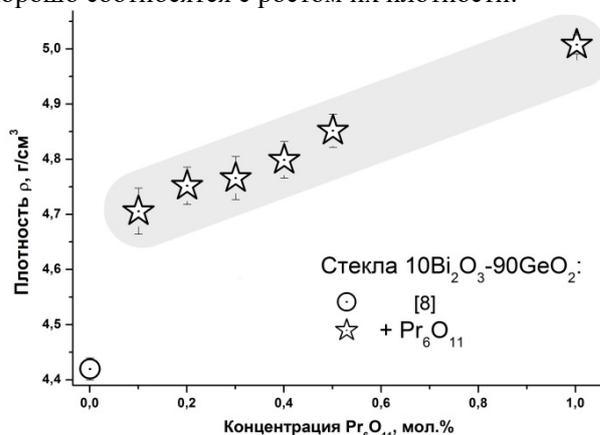


Рис. 3. Плотность синтезированных стекол

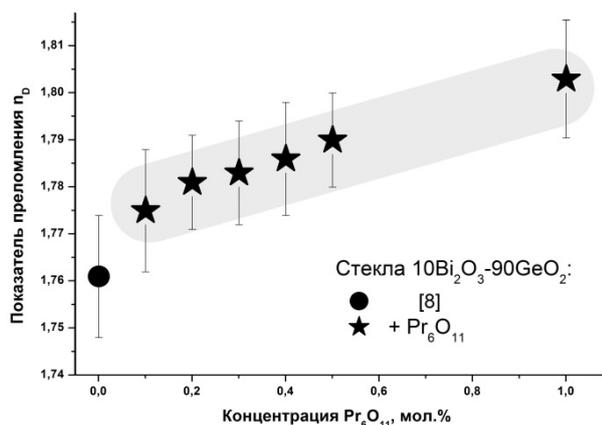


Рис. 4. Показатель преломления синтезированных стекол

Заключение

Показано влияние смешанного оксида празеодима на спектрально-люминесцентные и другие физические свойства висмутгерманатных стекол. Выявлено окислительное воздействие ионов празеодима на висмутовые активные центры и предложен механизм частичного разрушения ВАЦ в процессе синтеза стекол.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта FSSM-2020-0003

Список литературы

1. Зленко А. С. и др. Оптические свойства ИК активных центров волоконных световодов из кварцевого стекла, легированного свинцом / Зленко А. С., Фирстов С. В., Рюмкин К. Е., Хопин В. Ф., Исхакова Л. Д., Семенов С. Л., Буфетов И. А.,

Дианов Е. М. // Квантовая электроника, 2012. Т. 42, № 4. С. 310–314.

2. Denker B.I., Galagan B.I., Osiko V.V., Shulman I.L., Sverchkov S.E., Dianov E.M. Factors affecting the formation of near infrared-emitting optical centers in Bidoped glasses // Applied Physics B: Lasers and Optics. 2010. Vol. 98, № 2–3. P. 455–458.

3. Савенко Л. М., Зимина Ю.И., Степанова И.В. Спектральные характеристики висмутгерманатных стекол, активированных ионами Er^{3+} ; Yb^{3+} ; Pr^{3+} // Молодежь и XXI век - 2021: Материалы XI Международной молодежной научной конференции. В 6-ти томах, Курск, 18–19 февраля 2021 года / Отв. редактор М.С. Разумов. Курск: Юго-Западный государственный университет, 2021. С. 385-389.

4. Mahamuda Sk., Swapna K., Srinivasa Rao A., Sasikala T., Rama Moorthy L. Reddish-orange emission from Pr^{3+} doped zinc alumino bismuth borate glasses. // Physica B: Condensed Matter, 2013. Vol. 428, P. 36–42.

5. Rajesh D., Amjad R. J., Reza Dousti M., de Camargo A. S. S. Enhanced VIS and NIR emissions of Pr^{3+} ions in TZYN glasses containing silver ions and nanoparticles // Journal of Alloys and Compounds, 2017. Vol. 695. P. 607–612.

6. Zhou B., Tao L., Tsang Yu. H., Jin W., Pun E. Y.-B. Superbroadband near-IR photoluminescence from Pr^{3+} -doped fluorotellurite glasses // Opt. Express. 2012. Vol. 20, №4, PP. 3803-3813.

7. Zhang N., Qiu J., Dong G., Yang Z., Zhang Q., Peng M. Broadband tunable near-infrared emission of Bi-doped composite germanosilicate glasses // Journal of Materials Chemistry, 2012. Vol. 22, № 7. P. 3154–3159.

8. Степанова И. В. Синтез и исследование фаз с различной степенью разупорядочения в системе Bi-Ge-O: дисс. канд. хим. наук. Москва, 2019. 165 с.

УДК 666.11.01.113.2:543.421/.424

Савенко Л.М., Жегучева Ю.В., Степанова И.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВИСМУТГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ, СОЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЭРБИЯ/ИТТЕРБИЯ

Савенко Любовь Михайловна – студентка 2 курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов, savenko.luba14@gmail.com;

Жегучева Юлия Владимировна – студентка 3 курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов;

Степанова Ирина Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии кристаллов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

Висмутгерманатные стекла интересны наличием широкой полосы люминесценции в инфракрасном диапазоне 1100–1500 нм, за которую ответственны сложноструктурные оптические центры на основе висмута в низковалентных состояниях. Введение в состав стеклянных матриц ионов редкоземельных элементов позволяет расширить данный спектральный диапазон. Влияние совместного легирования ионами эрбия и иттербия на висмутовые активные центры и спектрально-люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол исследованы в данной работе.

Ключевые слова: висмутгерманатные стекла, редкоземельные ионы, эрбий, иттербий, поглощение, люминесценция

RESEARCH OF BISMUTH GERMANATE GLASSES CODOPING WITH ERBIUM AND YTTERBIUM IONS

Savenko L.M., Zhegucheva Yu.V., Stepanova I.V.

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

Bismuth germanate glasses are of interest because of the presence of a broad luminescence band in the infrared range of 1100–1500 nm, which is responsible for complex optical centers based on bismuth in low-valence states. The introduction of rare-earth ions into glass matrices makes it possible to expand this spectral range. The effect of joint doping with erbium and ytterbium ions on bismuth active centers and the spectral and luminescent properties of bismuth-germanate glasses is studied in this work.

Keywords: bismuth-germanate glasses, rare-earth ions, erbium, ytterbium, absorption, luminescence

Введение

Стекла на основе оксида висмута (III) содержат сложные по своей структуре оптические центры (ВАЦ), состоящие из комбинаций низковалентных состояний висмута и ассоциатов с компонентами матрицы [1-3], которые люминесцируют в широком спектральном диапазоне 1100–1500 нм. Практический интерес вызывает возможность создания на основе этих стекол оптических усилителей сигнала и лазеров с перестраиваемой частотой излучения. Редкоземельные ионы (РЗИ) вводят в стекла для активации люминесценции в видимой и ИК-области спектра. Введение ионной пары Er^{3+} и Yb^{3+} широко используется в материалах фотоники для создания системы эффективного возбуждения люминесценции [4]. Кроме того, собственная люминесценция ионов Yb и Er лежит на границах спектрального диапазона люминесценции ВАЦ, что может способствовать созданию материала с широким диапазоном люминесценции от 930-1600 нм. Влияние ионной пары Er/Yb на ВАЦ и спектрально-люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол исследуется в данной работе.

Экспериментальная часть

В ходе исследования получены стекла составов: $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}90\text{GeO}_2\text{-}x\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}y\text{Yb}_2\text{O}_3$ где $x = 0; 0,01; 0,05; 0,1$ мол.% и $y = 0; 0,05; 0,1; 0,2$ мол.%. Для сравнения

были синтезированы образцы, содержащие только эрбий или иттербий. Смешанные исходные высокочистые оксиды после двухэтапного спекания в корундовом тигле при температуре 730-750 °С с промежуточным перетиранием в агатовой ступке, плавил при температуре 1100 °С в течение 30 минут в воздушной среде. Расплав отливали на металлическую подложку комнатной температуры. После остывания готовые образцы стекол отжигали для снижения термических напряжений. Далее их готовили в форме плоскопараллельных пластин толщиной ~1-2 мм для исследований. Спектры поглощения стекол снимали на спектрофотометре JASCO модели V-770 с шагом 1 нм в диапазоне: 190-2700 нм. Съёмку фотолюминесценции проводили на спектрометре NIR Quest 512 (Ocean Optics) в диапазоне: 890 – 1740 нм, с шагом 1,67 нм при температуре 300 К (длина волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 973; 785$ нм).

Синтезированные прозрачные стекла имеют красную окраску, что свидетельствует о наличии ВАЦ, поглощающих на 500 нм [5]. Легирующая пара Er/Yb не оказывает существенного влияния на изменение окраски образцов.

В спектрах поглощения солегирированных стекол (рис. 1) наряду с поглощением висмутовых центров (500 нм) хорошо видны характерные полосы с максимумами на 379 нм, 490 нм, 522 нм, 653 нм, 797

нм, 977 нм и 1530 нм, соответствующие энергетическим переходам ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ в ионах Er^{3+} , а также полоса поглощения с максимумом на 977 нм, соответствующая переходу ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ в ионах Yb^{3+} [6-7]. Солегирирование ионами Er^{3+} / Yb^{3+} приводит к неоднородному уширению полосы в диапазоне 870–1060 нм за счет наложения полос поглощения обоих ионов, с преимущественным влиянием ионов Yb^{3+} .

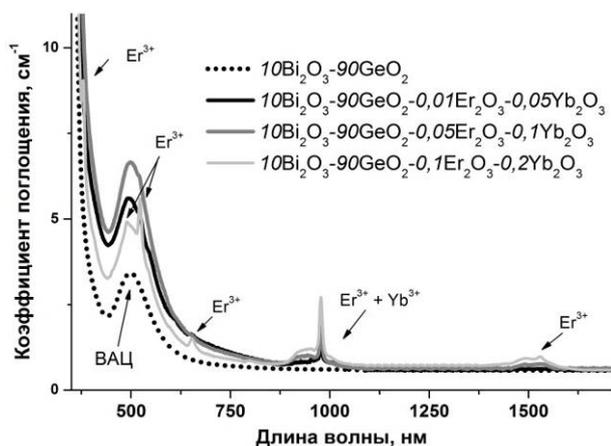


Рис. 5. Спектры поглощения синтезированных стекол

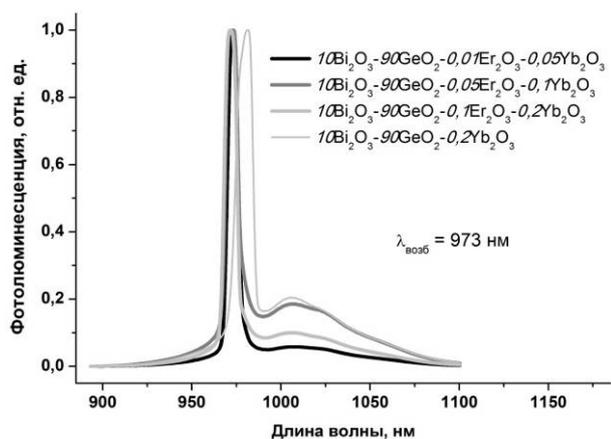


Рис. 2. Нормированные спектры фотолюминесценции синтезированных стекол при возбуждении на 973 нм (диапазон 900–1100 нм)

Нормированные спектры фотолюминесценции солегирированных висмутгерманатных стекол, приведенные на рис. 2, демонстрируют широкую характерную полосу люминесценции ионов Yb^{3+} в диапазоне 930–1080 нм. Интересно отметить небольшое смещение максимума люминесценции в коротковолновую область для солегирированных стекол. Увеличение концентрации Yb^{3+} приводит к увеличению интенсивности длинноволновой компоненты полосы люминесценции, как для солегирированных стекол, так и в образце, содержащем только иттербий.

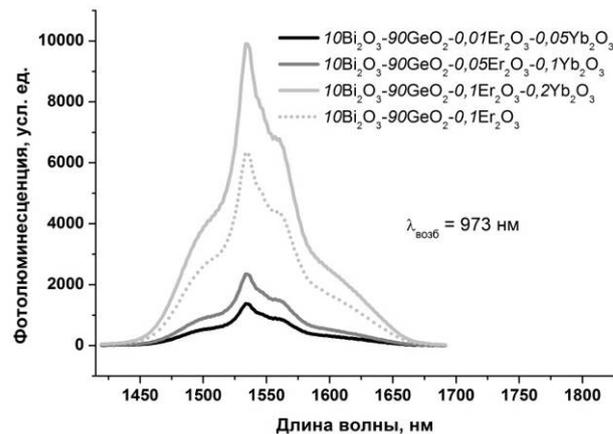


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции синтезированных стекол при возбуждении на 973 нм (диапазон 1400–1700 нм)

Анализ спектров фотолюминесценции в диапазоне 1400–1700 нм (рис. 3) показал, что совместное легирование парой Er/Yb повышает интенсивность люминесценции эрбия по сравнению с образцом, легированным только Er^{3+} . Подобный эффект хорошо известен для пары Er/Yb и объясняется обменным взаимодействием ионов Yb^{3+} с Er^{3+} [4]. Контур спектра люминесценции ионов эрбия практически не меняется при переходе от солегирированных образцов к образцам, легированным только Er^{3+} .

Изменение длины волны возбуждения (785 нм) в солегирированных стеклах приводит к люминесценции не только Yb^{3+} , но и ВАЦ (рис. 4) [8]. Люминесценция ВАЦ представлена широкой полосой в диапазоне 1050–1350 нм. Видимое расщепление полосы связано с дифракционной решеткой спектрофотометра.

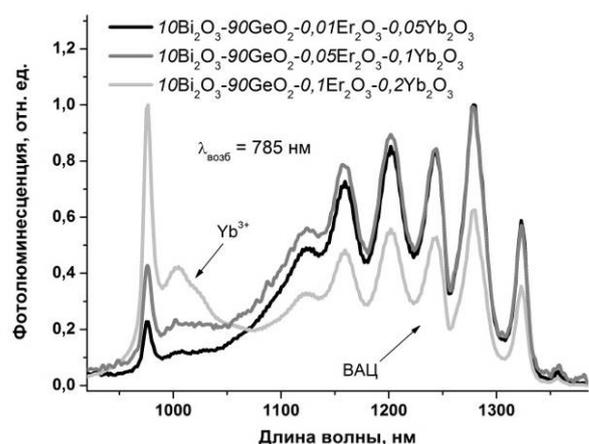


Рис. 4. Нормированные спектры фотолюминесценции синтезированных стекол при возбуждении на 785 нм (диапазон 900–1400 нм)

Повышение концентрации легирующих ионов приводит к изменению контура люминесценции, на который преимущественное влияние начинают оказывать ионы Yb^{3+} . С точки зрения желаемого уширения спектрального диапазона люминесценции наиболее оптимальным представляется образец $10Bi_2O_3-90GeO_2-0.1Er_2O_3-0.2Yb_2O_3$. Длина волны

возбуждения 785 нм не является оптимальной для возбуждения ионов Yb^{3+} и Er^{3+} , поэтому люминесценция эрбия в области 1450-1650 нм крайне слабая (не показана на спектрах). Однако, нами выявлено, что добавление эрбия способствует росту интенсивности люминесценции Yb^{3+} в солегирированных стеклах по сравнению с легирированными только иттербием образцами.

Заклучение

В работе исследовано влияние совместного легирирования ионной парой $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ на спектрально-люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол. Показана потенциальная возможность уширения спектрального диапазона люминесценции таких стекол в ближней ИК-области за счет совместной люминесценции ионов Yb^{3+} и ВАЦ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства науки и высшего образования
Российской Федерации в рамках проекта FSSM-
2020-0003*

Список литературы

1. Peng M. Bismuth- and aluminum-codoped germanium oxide glasses for super-broadband optical amplification / Peng M., Qiu J., Chen D., Meng X., Yang I., Jiang X., Zhu C. // Optics Letters. 2004. Vol. 29, № 17. PP. 1998–2000.
2. Sokolov V. O., Plotnichenko V. G., Dianov E. M. Origin of near-IR luminescence in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses: first-principle study // Optical Materials Express. 2015. Vol. 5. № 1. P. 163-168.
3. Lakshminarayana G. et al. Spectral analysis of optical centres formed in Bi-, Bi/Yb-, Pb-, Pb/Yb-, Sb-, Sb/Yb- and Sn-, Sn/Yb-co-doped germanate glasses / Lakshminarayana G., Yang R., Mao M., Zhang Y., Qiu J. // Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. Vol. 42, № 14, 145108. P. 1-8.
4. Стамболян В.А., Асеев В.А. Исследование влияния добавок на спектры люминесценции в иттербий-эрбиевых германатных стеклах. // XI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ФОТОНИКЕ И ИНФОРМАЦИОННОЙ ОПТИКЕ: Сборник научных трудов. - М.: НИЯУ МИФИ -2022. - С. 289-290.
5. Martins M. M. et al. Enhancement of Optical Absorption, Photoluminescence and Raman Transitions in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ Glasses with Embedded Silver Nanoparticles / Martins M. M., Silva D. S., Kassab L. R. P., Ribeiro S. J. L., de Araújo C. B. // J. Braz. Chem. Soc., 2015. Vol. 26, № 12. P. 2520-2524.
6. Naseer K.A., Marimuthu K. The impact of Er/Yb co-doping on the spectroscopic performance of bismuth borophosphate glasses for photonic applications // Vacuum. 2021. Vol. 183, 109788. PP. 1–11.
7. Liu Y. Energy transfer in $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ -codoped bismuth borate glasses / Liu Y. , Chen Y., Lin Y., Tan Q., Luo Z., Huang Y. // J. Opt. Soc. Am. B. 2007. Vol. 24. № 5. P. 1046–1052.
8. Ruan J. et al. Spectral properties and broadband optical amplification of Yb-Bi codoped $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$ glasses. / Ruan J., Wu E., Wu B., Zeng H., Zhang Q., Dong G., Qiao Y., Chen D., Qiu J. // Journal of the Optical Society of America B, 2009. Vol. 26 № 4, P. 778-782.

УДК 628.567.1

Сейткасымова А.А., Холмирзоев М.С., Конькова Т.В., Власова Т.Г.

АКТИВАЦИЯ КРАСНОГО ШЛАМА С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Сейткасымова Алия Альбековна, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, e-mail: seitkassymovaa@gmail.com

Холмирзоев Мустафо Сайдуллоевич, студент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов,

Конькова Татьяна Владимировна, доктор 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

Власова Татьяна Георгиевна, старший преподаватель, ²Российский университет кооперации, Мытищи, Россия 141014, Московская область, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, д. 12/30

В настоящей работе была проведена активация токсичного отхода производства оксида алюминия – красного шлама с целью получения катализатора для деструкции органических загрязнителей. Были определены текстурные характеристики полученных образцов. Активность полученного катализатора в процессе деструкции моноазокрасителя кармуазина пероксидом водорода в водном растворе составила 97-100%. Катализатор обладал высокой устойчивостью к вымыванию активного компонента. Концентрация ионов железа в растворе после катализа не превысила предельно допустимую.

Ключевые слова: красный шлам, оксид железа, катализатор, окислительный процесс.

RED MUD ACTIVATION IN ORDER TO OBTAIN A CATALYST FOR OXIDATIVE DESTRUCTION OF ORGANIC POLLUTANTS

Seitkassymova A.A.¹, Kholmirezoev M.S.¹, Kon'kova T.V.¹, Vlasova T.G.²

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

²Russian University of Cooperation, Mytishchi, Moscow Oblast, Russia

In this work, a toxic waste from the production of aluminium oxide also known as red mud was activated in order to obtain a catalyst for destruction of organic pollutants. The textural characteristics of the obtained samples of the iron oxide catalyst were identified. The activity of the obtained catalyst in the process of the monoazo dye Azorubine destruction by hydrogen peroxide in an aqueous solution was 97-100 %. The catalyst was highly resistant to washout of the active component. The concentration of iron ions in the solution after catalysis did not exceed the threshold limit value.

Keywords: red mud, iron oxide, catalyst, oxidation process.

Красный шлам представляет собой твердый отход, образующийся в результате переработки бокситовых руд с целью получения оксида алюминия. Данный отход образуется в основном в процессе Байера, в котором для растворения силиката алюминия используют гидроксид натрия. Обычно в производстве 1 тонны глинозема (98 % оксида алюминия и примеси) образуется от 1 до 1,5 тонн красного шлама.

Многие исследователи приложили значительные усилия для изучения процессов переработки красного шлама и снижения его воздействия на окружающую среду. Одной из основных проблем при утилизации красного шлама является его высокое значение pH от 10 до 13, а также, как уже было упомянуто, его большое количество [1]. Огромное количество отхода, складываемого на месторождении очень опасно и токсично, а плохо спроектированные хранилища могут привести к крайне негативному воздействию на человека и окружающую среду. Поэтому были предприняты многочисленные попытки с целью поиска экономически выгодных и экологически безопасных методов утилизации красного шлама. Например, в

некоторых исследованиях изучались методы использования в качестве конструкционных материалов, адсорбентов для удаления загрязняющих веществ, катализаторов и коагулянтов [2-4]. Кроме того, данный вид отхода можно использовать для извлечения ценных металлов [5, 6]. Обычно в красном шламе содержатся такие элементы, как титан, кремний, железо, натрий и алюминий в количестве 2-12 %, 1-9 %, 14-50 %, 1-6 % и 5-14 %, соответственно. В настоящей работе была проведена кислотная активация красного шлама с целью получения катализатора типа Фентона для окислительной деструкции органических загрязнителей в сточных водах.

Каталитическое окисление органических загрязнителей, в том числе красителей в сточных водах является одним из эффективных методов их обезвреживания. Окислительная деструкция органических соединений происходит с помощью пероксида водорода и катализатора типа Фентона, при взаимодействии которых образуются активные гидроксильные радикалы. В качестве катализатора типа Фентона могут выступать соединения железа, в частности, оксид железа. Оксид железа в

значительном количестве содержится в красном шламе. Процесс переработки красного шлама является трудоемким и выделение из него оксида является актуальной задачей на настоящий момент. Таким образом, целью настоящей работы является переработка красного шлама с получением катализатора для окислительной деструкции красителей в сточных водах.

Оксид железа из красного шлама получали методом переосаждения из раствора. Для этого красный шлам перемешивали в разбавленной 20 % соляной кислоте в течение 2 часов. Образовавшийся раствор FeCl_3 отделяли центрифугированием от не растворившегося остатка и добавляли к нему осадитель – раствор карбоната аммония. В результате выпадал осадок гидроксида железа коричневого цвета, который высушивали при 110 °С, а затем прокаливали при температуре 500 °С в течение 4 часов. В настоящей работе были исследованы образцы нерастворившегося в соляной кислоте остатка красного шлама и полученного после переосаждения и прокаливания оксида железа.

Текстурные характеристики образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемметрической установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ образцов рассчитывали методом БЭТ. Суммарный сорбционный объем пор V_{Σ} определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,99. Средний диаметр мезопор $D_{\text{ме}}$ – 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 часов [7].

Элементный анализ образцов был проведен на приборе INCA Energy Analyzer (Oxford Instruments) методом рентгеновской флуоресценции.

Каталитическую активность образцов исследовали в реакции окисления органического моноазокрасителя кармуазина пероксидом водорода в водном растворе. Об активности катализаторов судили по обесцвечиванию раствора красителя за

счет разрушения хромофорной азогруппы и уменьшению оптической плотности раствора при длине волны 517 нм с помощью спектрофотометра Spekol 1500 UV-VIS (Analytik Jena AJ, Германия). Начальная концентрация кармуазина в растворе составляла 25 мг/л, содержание катализатора – 3 г/л, количество пероксида водорода с концентрацией 3 мас.% было четырехкратным по сравнению со стехиометрическим для полного окисления кармуазина. Температура опыта – 60 °С, значение pH раствора равно 3. Стабильность катализаторов оценивали по степени вымывания активного компонента в раствор [8]. Анализ содержания ионов железа в растворе после проведения каталитического окисления проводили атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра Квант-АФА (Кортэк, Россия) в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Представленные в таблице 1 и рисунках 1 и 2 данные свидетельствуют, что не растворившийся в кислоте красный шлам и оксид железа, полученный путем активации шлама, обладают нанопористой структурой, причем преобладают преимущественно мезопоры.

Таблица 1. Текстурные характеристика катализаторов

Образец	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$D_{\text{ме}}$, нм
Нерастворившийся красный шлам	48,5	0,192	6,92; 3,78
Оксид железа	98,4	0,154	4,76

Ранее в работе [9] были представлены данные о том, что неактивированный красный шлам обладает избыточной щелочностью и низкой активностью в окислении красителя. Переосаждение красного шлама и использование при этом в качестве осадителя гидроксида аммония привело к значительному ее увеличению, однако значение степени обесцвечивания ниже, чем у образца оксида железа, полученного с помощью карбоната аммония.

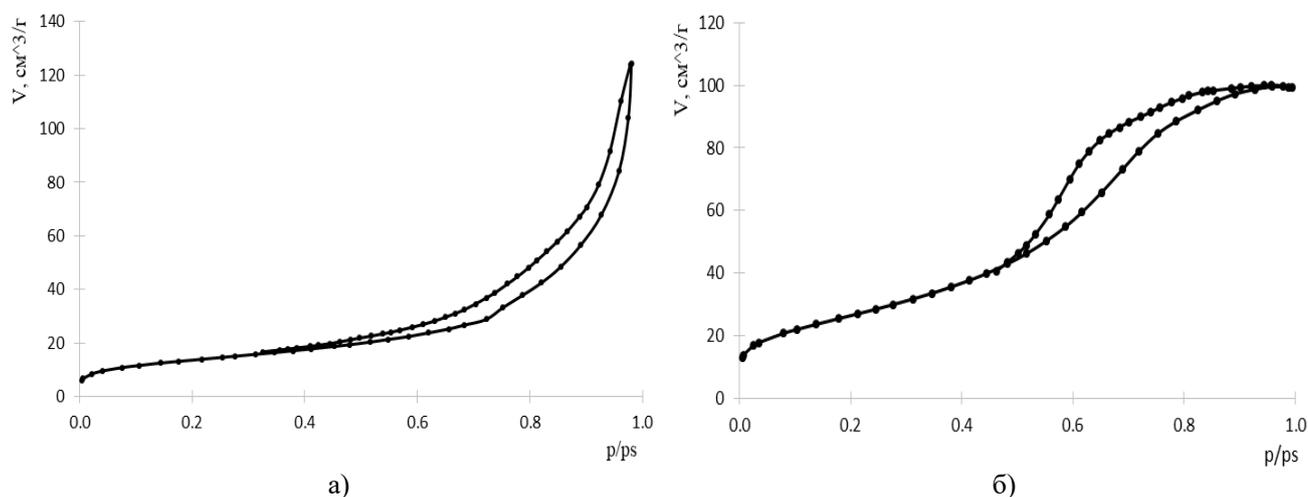


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К нерастворившимся остатком (а) и переосажденным красным шламом (б)

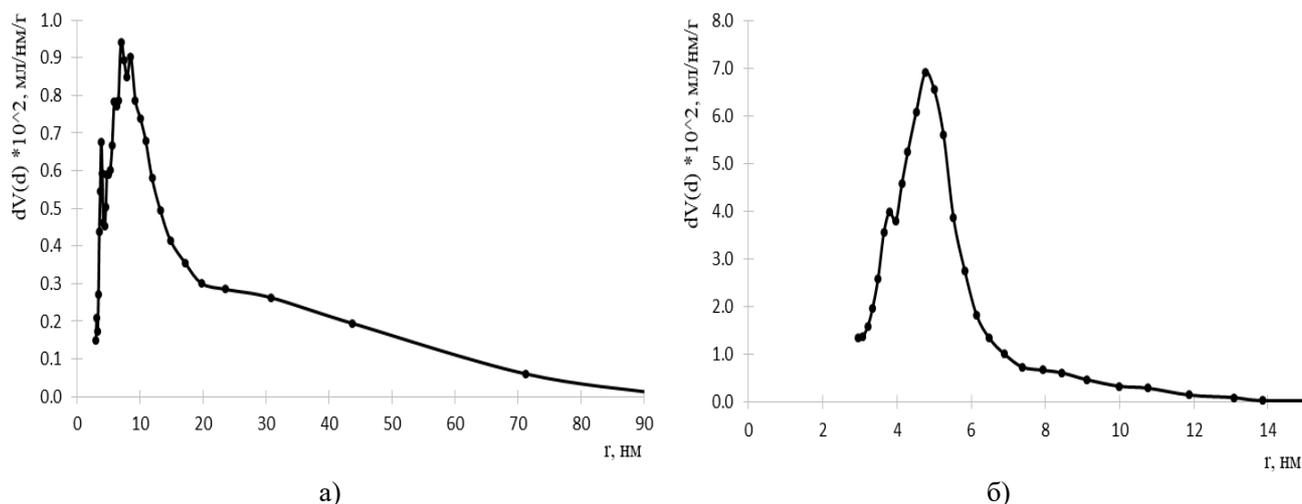


Рис. 2. Распределение пор по диаметрам нерастворившегося остатка (а) и переосажденного красного шлама (б)

При использовании в качестве осадителя карбоната аммония в определенном его количестве удалось достичь значения степени обесцвечивания раствора, близкого к 100 %. К тому же, в сравнении с нерастворившимся красным шламом удельная площадь поверхности полученного катализатора выросла вдвое.

С помощью метода рентгеновской флуоресценции был определен атомный процент таких элементов, как железо и алюминий в полученных образцах. В нерастворившемся остатке красного шлама содержится 16,81 % железа и 5,33 % алюминия, в переосажденном красном шламе – 15,78 % железа и 8,56 % алюминия.

Стабильность системы в отношении вымывания активного компонента в раствор была на высоком уровне. Концентрация ионов железа в водной фазе после реакции окисления красителя не превысила нормы ПДК и составила 0,12 мг/л.

Таким образом, кислотное растворение красного шлама с последующим переосаждением с целью получения катализатора типа Фентона является перспективным методом его переработки.

Список литературы

1. Liu Y., Lin C., Wu Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method //Journal of Hazardous materials. 2007. V. 146. №. 1-2. P. 255-261.
2. Klauber C., Gräfe M., Power G. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization //Hydrometallurgy. 2011. V. 108. №. 1-2. P. 11-32.
3. Rai S., Wasewar K.L., Lataye D.H., Mukhopadhyay J., Yoo C.K. Feasibility of red mud neutralization with seawater using Taguchi's methodology //International Journal of Environmental Science and Technology. 2013. V. 10. №. 2. P. 305-314.

4. Snars K., Gilkes R.J. Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications //Applied clay science. 2009. V. 46. №. 1. P. 13-20.

5. Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B., Van Gerven T., Pontikes Y. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review //Journal of Cleaner Production. 2015. V. 99. P. 17-38.

6. Borra C.R., Blanpain B., Pontikes Y., Binnemans K., Van Gerven T. Recovery of rare earths and other valuable metals from bauxite residue (red mud): a review //Journal of Sustainable Metallurgy. 2016. V. 2. №. 4. P. 365-386.

7. Сейткасымова А.А., Аистова А.А., Касаткина О.А., Конькова Т.В. Изучение возможности использования углеродных наноматериалов для очистки сточных вод от органических красителей. //Экологические проблемы промышленных городов: сборник научных трудов по материалам 10-й Международной научно-практической конференции. Саратов: ООО «Амирит», 2021. с.273-277.

8. Сейткасымова А.А., Конькова Т.В., Стоянова А.Д. Получение катализаторов для жидкофазных окислительных процессов из красного шлама. //V Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». г. Иваново 30 июня – 2 июля 2021 г. с.406-408

9. Сейткасымова А.А., Конькова Т.В., Стоянова А.Д. Переработка красного шлама с получением катализатора для окислительных процессов в жидкой фазе. Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXV, № 6 (241). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. С. 92-94.

УДК 666.11.01.113.2:543.421/424

Серкина К.С., Трофимова А.А., Волкова Д.В., Степанова И.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ВИСМУТГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАТРИЕМ

Серкина Ксения Сергеевна, аспирант 1 курса кафедры химии и технологии кристаллов, младший научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов
e-mail: serkina24@gmail.com;

Трофимова Анастасия Александровна, студент 1 курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов,

Волкова Дарья Владимировна, студент 4 курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов,

Степанова Ирина Владимировна, к.х.н, доцент кафедры химии и технологии кристаллов;

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

Висмутгерманатные стекла с люминесценцией, охватывающей весь ближний ИК-диапазон спектра, потенциально могут применяться в широкополосных оптических усилителях. Оксид натрия при вхождении в сетку стекла изменяет ее, снижая температуру синтеза висмутгерманатных стекол. Поскольку уникальные люминесцентные свойства висмутовых активных центров (ВАЦ) сильно зависят от их окружения, то необходимо контролировать любые изменения структуры стекла. В данной работе для исследования влияния оксида натрия на структуру висмутгерманатных стекол используется метод комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: висмутгерманатные стекла, оксид натрия, модифицирование стекла, структура стекла

STUDY OF STRUCTURAL CHANGES IN BISMUTH-GERMANATE GLASSES MODIFIED WITH SODIUM

Serkina Ksenia Sergeevna, Trofimova Anastasia Aleksandrovna, Volkova Daria Vladimirovna, Stepanova Irina Vladimirovna

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

Bismuth-germanate glasses with fluorescence covering the whole near IR range can be used in broadband optical amplifiers. When sodium oxide enters the glass network, it reduces bismuth-germanate glasses synthesis temperature due to changes of glass structure. Because of luminescent properties of bismuth active centers (BACs) depends on their surroundings, any changes of glass structure must be controlled. In this paper we investigated sodium oxide influence on the structure of bismuth-germanate glasses using Raman spectroscopy.

Keywords: bismuth-germanate glasses, sodium oxide, glass modification, glass structure

Введение

Модифицирование оксидами щелочных металлов позволяет значительно снизить температуру синтеза германатных стекол, легированных висмутом [1]. Известно, что значения некоторых физических свойств натрий-германатных стекол, таких как плотность и показатель преломления, проходят через максимумы при увеличении содержания щелочного оксида [2]; данное явление назвали «германатной аномалией». Структурные изменения для стекол щелочно-германатных систем исследовались несколькими авторами и были предложены две различные структурные модели. В работе [2] предположили, что данное явление происходит в результате перехода ионов германия из четырехкратной в шестикратную координацию при увеличении содержания щелочного оксида. Однако, в работе [3] не было найдено доказательств существования шестикратно координированного германия, и авторами предложена модель, в которой при добавлении щелочного оксида образуются трехчленные кольца тетраэдров $[\text{GeO}_4]$. Правильная структурная модель щелочно-германатных стекол до сих пор неизвестна. Поскольку люминесцентные характеристики висмутгерманатных стекол сильно зависят от окружения иона висмута и его валентности [4], особенно важно изучение структуры модифицированных стекол.

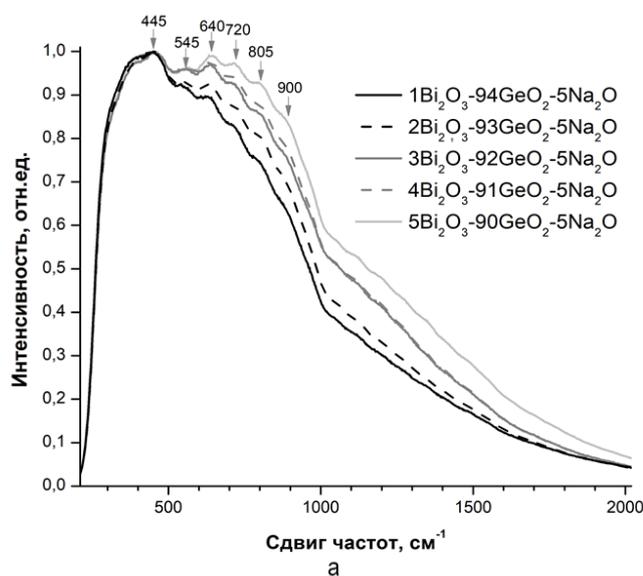
Экспериментальная часть

Изготовлены 2 серии стекол составов $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (95-x)\text{GeO}_2 - 5\text{Na}_2\text{O}$ (серия 5Na) и $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (90-x)\text{GeO}_2 - 10\text{Na}_2\text{O}$ (серия 10Na), где $x = 1, 2, 3, 4, 5$ мол.%. Смесь порошков оксида висмута (Bi_2O_3), оксида германия (GeO_2), карбоната натрия (Na_2CO_3) марки ос.ч. плавил в корундовых тиглях при температуре 1100 °С в течение 30 минут. Расплав закаляли на воздухе, затем готовые образцы отжигали при температуре 350 °С. Синтезированные стекла имеют хорошее оптическое качество, без видимых дефектов. Спектры комбинационного рассеяния (КР) снимали на спектрофотометре Ocean Optics QE65000 с использованием возбуждающего лазера 785 нм, в диапазоне сдвига частот 200–2000 cm^{-1} в геометрии обратного рассеяния.

Нормированный спектр КР образцов серии 5Na показан на рис. 1а. При сравнении с чисто натрий-германатными стеклами [3] на спектре КР возникает дополнительная полоса на 640 cm^{-1} , связанная с вошедшим в структуру стекла ионами алюминия (из тигля), которые разрушают мостиковую связь и, встраивается между тетраэдрами $[\text{GeO}_4]$ с образованием новых связей [5]. Также на спектре заметно, что увеличение содержания оксида висмута изменяет относительную интенсивность полос в области высоких частот.

Полосы на 445 см^{-1} и 545 см^{-1} в спектре КР связаны с симметричными колебаниями связей Ge–O–Ge, находящихся в 4- и 3-членных кольцах тетраэдров $[\text{GeO}_4]$, соответственно [3]. Полосы в высокочастотной области спектра КР ($>700\text{ см}^{-1}$) отнесены к колебаниям тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ с различным числом немоستيковых атомов кислорода, так называемым Q_n -единицам, где n – число мостиковых атомов кислорода [6]. Наличие на спектрах полос 720 см^{-1} и 805 см^{-1} связано с колебаниями немоستيковых кислородов Q_3 и Q_2 соответственно.

Плечо в области 900 см^{-1} обусловлено антисимметричным растяжением связей Ge–O–Ge внутри сетки [3], его интенсивность постепенно



возрастает по мере добавления оксида натрия и оксида висмута, вследствие увеличения длины связи Ge–O [7]. Увеличение содержания висмута дает увеличение интенсивности плеча в области высоких частот, данные полосы отвечают за дефектность и деформацию структуры стекла.

При увеличении содержания оксида висмута и оксида натрия (рис. 1б) полоса 445 см^{-1} начинает уменьшаться по интенсивности относительно полосы 545 см^{-1} , что связано с образованием трехчленных колец тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ [3]. Увеличение содержания оксидов натрия и висмута также явно смещает пики на спектре КР, что заметно по изменению волнового числа.

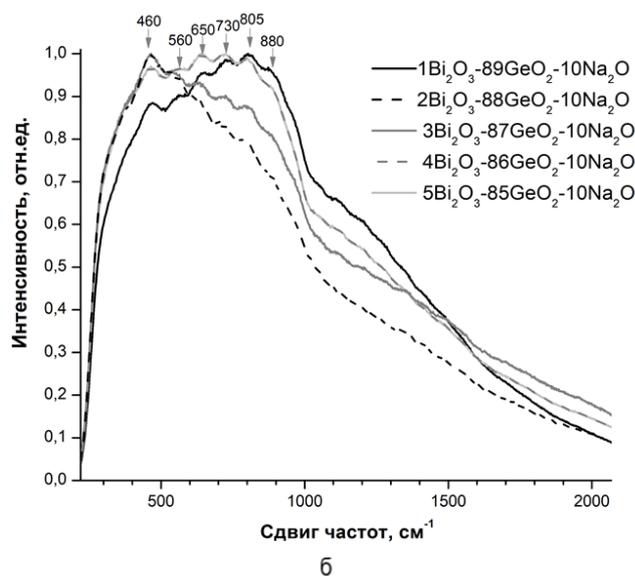


Рис. 1. Спектры КР стекол с содержанием Na_2O равным 5 мол.% (а) и 10 мол.% (б)

Примечательно, что полосы в диапазоне до 800 см^{-1} смещаются в сторону высоких частот, а полосы в диапазоне больше 800 см^{-1} – в сторону низких частот (рис. 2). Данное явление связано с возникновением немоستيковых кислородов из-за деформации сетки стекла [3].

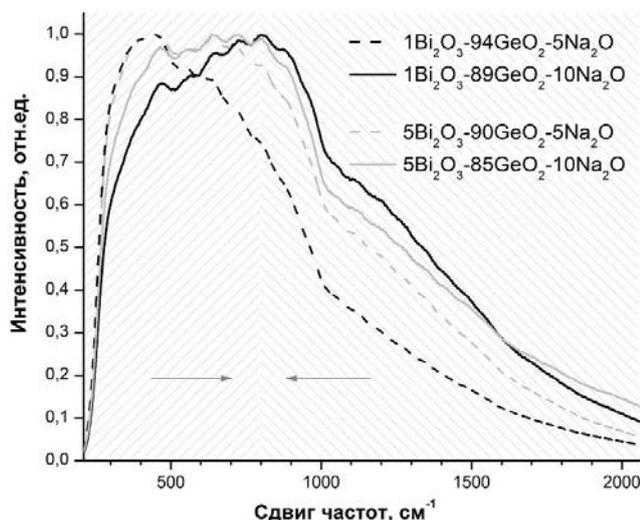


Рис. 2. Сравнение спектров КР стекол серий 5Na и 10Na

При увеличении содержания оксидов висмута и натрия пики, связанные с 4- и 3-членными кольцами тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ ($<700\text{ см}^{-1}$), уменьшаются по интенсивности относительно пиков в области высоких частот. Предположительно это происходит из-за увеличения “напряженности” сетки стекла, что также связано с образованием немоستيковых кислородов при перестройке 4-членных колец тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ в 3-членные.

Изменение в конфигурации сетки стекла сильно влияет на структуру висмутовых активных центров. Общепринятая модель ВАЦ представляет собой совокупность висмута в низкой степени окисления и кислородной вакансии [4]. Увеличение содержания оксида натрия уменьшает количество ВАЦ, о чем можно судить исходя из спектров поглощения стекол (рис. 3). Видно, что интенсивность плеча поглощения в области 500 нм , связанная с количеством ВАЦ, для стекол с одинаковым содержанием Bi_2O_3 зависит от содержания Na_2O .

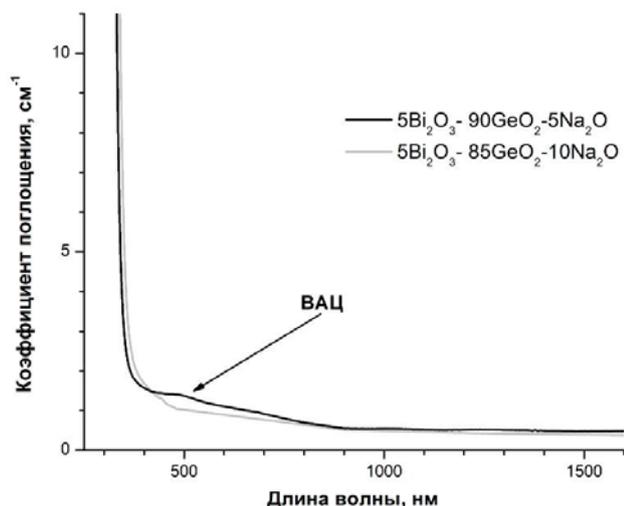


Рис.3. Спектры поглощения стекол с 5 мол.% Bi_2O_3

Заклучение

Проанализировав полученные спектры КР стекол и спектры поглощения модифицированных висмутгерманатных стекол, можно сделать вывод о том, что введение оксида натрия в состав стекла изменяет структуру стекла и уменьшает количество ВАЦ.

Модифицирование натрием висмутгерманатных стекол не только улучшает оптическое качество стекол, но и может служить инструментом для регулирования количества висмутовых активных центров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства науки и высшего образования
Российской Федерации в рамках проекта FSSM-
2020-0003*

Список литературы

1. Серкина К.С. Влияние оксида натрия на свойства германатных стекол, легированных висмутом и церием / Серкина К.С., Трофимова А.А., Степанова И.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 6. С. 98-100.
2. Murthy M.K. Some physical properties of alkali germanate glasses / Murthy M.K., Ip J. // Nature. 1964. Vol. 201. No. 4916. P. 285-286.
3. Henderson S. Germanium coordination and the germanate anomaly / Henderson S., Halan Wang M. // Optical Materials. 2014. Vol. 5. № 1. P. 163-168.
4. Peng M. Discussion on the origin of NIR emission from Bi-doped materials // Journal of Non-Crystalline Solids. 2011. Vol. 357. Is. 11-13. P. 2241-2245.
5. Севастьянова И.М. Структурные особенности иттербий-эрбиевых натриево-германатных стекол по данным спектроскопии комбинационного рассеяния / Севастьянова И.М., Фёдорова Ю.К., Москалева К.С., Асеев В.А. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 5. С. 809-815.
6. Di Martino D. Vibrational spectra and structure of alkali germanate glasses / Di Martino D., Santos L.F., Marques A.C., Almeida R.M. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2001. Vol. 293-295. P. 394-401.
7. Walrafen G.E. Temperature dependence of the low- and high-frequency Raman scattering from liquid water / Walrafen G.E., Fisher M.R., Hokmabadi M.S., Yang W.-H. // Journal of Chemical Physics. 1986. Vol. 85. P. 6970-6982.

УДК 628.161.2

Сибирякова И.Б., Костанов И.М., Почиталкина И.А., Кондаков Д.Ф.

АНАЛИЗ РЕЦИКЛИНГА МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА

Сибирякова Ирина Борисовна, студент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Костанов Илья Максимович**, студент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Почиталкина Ирина Александровна**, д.т.н., профессор кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20**Кондаков Дмитрий Феликсович**, к.т.н., старший научный сотрудник.² Институт общей и неорганической химии им. Курнакова Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, Москва, Россия, 119071*Определены условия осаждения фосфатов алюминия в оборотном растворе при получении монокальцийфосфата солянофосфорнокислотным способом из высококремнистого фосфорита рециркуляционным способом. Экспериментальным путем установлена кратность циркуляции оборотного раствора для частичного выведения из системы.***Ключевые слова:** фосфатное сырье, монокальцийфосфат, разложение, рециркуляционный раствор.

ANALYSIS OF MONOCALCIUM PHOSPHATE RECYCLING AND DETERMINATION OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF THE PROCESS

Sibiryakova I.B.¹, Kostanov I.M.¹, Pochitalkina I.A.¹, Kondakov D.F.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² Institute of General and Inorganic Chemistry named after Kurnakova of the Russian Academy of Sciences, Leninsky Prospekt, 31, Moscow, Russia*The conditions of precipitation of aluminum phosphates in a circulating solution during the production of monocalcium phosphate by the hydrochloric acid method from high-silica phosphorite by recirculation method have been determined. The multiplicity of circulating circulating solution for partial removal from the system has been experimentally established.***Keywords:** phosphorite, monocalcium phosphate, decomposition, recirculation solution.

Отечественные низкосортные фосфатные руды, не выдерживающие конкуренции в сравнении с качественным апатитовым концентратом, который промышленным способом перерабатывается на ЭФК и фосфорные удобрения, подвергались первичного обогащению, в результате которого получалась фосфоритная мука. Согласно ГОСТ 5716-74 [1], ее качество должно отвечать следующим основным показателям: $C_{P_2O_5} = (20 \pm 1\%)$, грансостав $d_{\text{частиц}} = 0,18$ мм менее 10%, массовая доля воды не более 1,5%. Следует отметить, что фосмука относится к низкоэффективным удобрениям пролонгированного действия и применяется на закисленных почвах. Степень экстрагирования действующего вещества в этих условиях не превышает 30%.

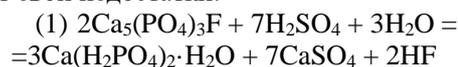
Бедное сырье, которое технологически непригодно в прямой переработке сернокислотным методом, и ранее подвергалось только механической обработке с целью получения фосфоритной муки - малоэффективного фосфорного удобрения, которое обладает низкой степенью усваиваемости растениями, поскольку фосфор находится лишь частично в цитраторастворимой форме.

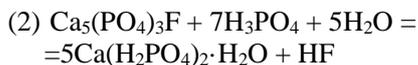
В результате эксплуатации рудных месторождений наблюдается снижение качества

добываемого сырья, из-за чего его обогащение дроблением и классификацией руды не позволяет получить продукт удовлетворительного качества. В этой связи рассматривается перспектива прямой кислотной переработки некондиционных фосфоритов на монокальцийфосфат, который является водорастворимым фосфорсодержащим продуктом сельскохозяйственного назначения. Его основные характеристики регламентированы ГОСТ 5956-78 [2]: $C_{P_2O_5} = (19 \pm 1\%)$, грансостав $d_{\text{частиц}}$ от 1 до 4 мм не менее 85%, массовая доля воды не более 3,5%.

Согласно статистическим данным 70% возделываемых отечественных сельскохозяйственных угодий испытывает дефицит фосфорсодержащих удобрений. Реализация указанного метода позволит удовлетворить локальный дефицит удобрений в прилегающих к месторождениям территориях.

Известные способы получения монокальцийфосфата сернокислотным и фосфорнокислотным разложением сырья (реакции 1, 2) имеют свои недостатки.





В первом случае образуется большое количество сульфата кальция, а во втором – снижается реакционная способность разлагающего раствора из-за химических свойств фосфорной кислоты, уступающих одноосновным кислотам.

Поэтому мы рассматриваем процесс комбинированного разложения с использованием соляной и фосфорной кислот и в целях обеспечения ресурсосбережения предусматриваем рециркуляционный способ с возвратом маточного раствора в голову процесса. При этом также обеспечивается ресурсосбережение и снижение экологической нагрузки на водные объекты и земельные ресурсы, что повышает экономическую целесообразность в результате замкнутого цикла производства.

Учитывая высокое содержание примесей в бедных фосфатных рудах необходимо

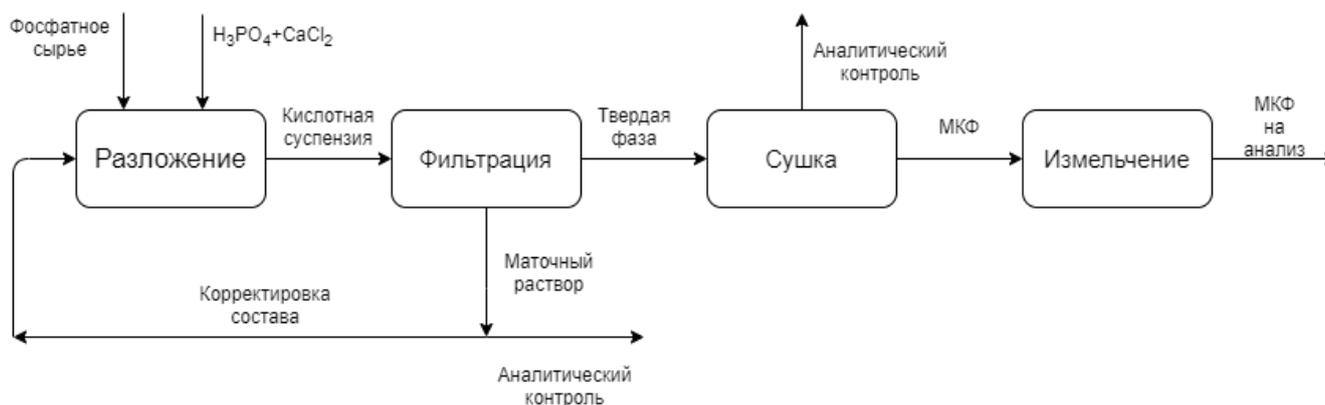


Рис. 1 – Структурная схема процесса получения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ рециркуляционным способом.

Основной задачей эксперимента являлось определение соединений с минимальным значением растворимости, которые будут в первую очередь осажаться в рециркуляционном растворе в процессе их накопления и приводить к загрязнению продукта. Многокомпонентный вещественный состав исследуемого образца фосфорита обуславливает образование в реакционной системе, например, фосфатов железа и алюминия ($\text{PR}(\text{AlPO}_4) = 5.75 \cdot 10^{-19}$, $\text{PR}(\text{FePO}_4) = 1.3 \cdot 10^{-22}$) [3].

Перспектива получения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ на базе низкосортного сырья желвакового типа рассматривалась в работах авторов [4-9] с содержанием P_2O_5 от 15 до 23% представляется целесообразным использование.

Преимущество фосфоритов, ввиду их осадочного генезиса, заключается в их высокой реакционной способности и мезопористой структуре ($d_{\text{пор}}$ составляет 4–100 нм).

После каждого цикла нами проводился анализ жидкой фазы на содержание Ca, Mg, Fe, Al, после чего корректировался его состав. Получая каждый новый цикл монокальцийфосфата, отслеживалось изменение характеристик жидкой фазы.

предусмотреть вывод из технологического цикла образующихся малорастворимых соединений, достигающих в условиях производства МКФ предела растворимости.

Целью работы являлось определение химического состава оборотного раствора в процессе циклического вскрытия очередных порций минерального сырья с целью определения условий осаждения малорастворимых соединений присутствующих в оборотном растворе.

В лабораторных условиях исследован процесс получения МКФ в периодическом режиме, предусматривающий возврат в цикл маточного раствора с предварительной коррекцией его химического состава.

В результате получения монокальцийфосфата образуется значительное количество маточного раствора, который целесообразно вернуть в цикл. Структурная схема процесса получения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ рециркуляционным способом представлена на рисунке 1.

Были построены графические зависимости изменения текущих концентраций анализируемых компонентов, обработка которых позволила выявить падение концентрации фосфата алюминия, что объясняется его химическим осаждением. Полученный осадок был проанализирован на содержание фосфора, железа и кальция. Был сделан вывод о загрязнении монокальцийфосфата примесями алюминия. Это подтверждается теоретическими расчетами.

Выпадение осадка происходило каждый 13 цикл. В связи с этим, обеспечивая требуемое качество продукта, целесообразно выведение части маточного продукта из реакционной системы на предыдущем цикле.

Ранними исследованиями были установлены технологические параметры процесса: время вскрытия сырья и кристаллизации монокальцийфосфата составляют 90 мин при 45 °С, 120 об/мин. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что 18 часов будет работать технологическая схема непрерывно до осаждения фосфата алюминия.

Таким образом, после падения концентрации алюминия, установлено предельное пересыщение

раствора по определяемому компоненту и предусмотрен частичный вывод маточного раствора из оборотной системы и его разбавление для того, чтобы избежать его осаждение и загрязнение продукта.

Осажденная фаза представляет собой фосфат алюминия, который также является ценным продуктом неорганической химии и может быть использован в виде фосфорсодержащего удобрения, или может быть рассмотрен вариант выделения концентрированного продукта.

Ранее было обнаружено отсутствие зависимости степени разложения сырья от дисперсности частиц и слабая температурная зависимость. Выявленные особенности фосфоритов позволяют использовать сырье загрубленного помола и обеспечить экономию энергоресурсов на стадии дробления и измельчения руды.

При использовании смеси $H_3PO_4 + CaCl_2$ для разложения природного фосфата с размером частиц 0,315-1,0 мм и рециркуляционной технологии (рис. 1) получается сравнительно дешевый продукт сельскохозяйственного назначения [7].

В результате возникающего динамического равновесия образуется HCl, разлагающая активность которой выше, чем H_3PO_4 , а хлорид кальция является побочным продуктом производства кальцинированной соды, бертолетовой соли, гипохлорита кальция и др. Поэтому использование смеси указанных реагентов в сравнении с фосфорнокислотным способом производства представляется более перспективным. Недостатком этой технологии является периодический режим работы, вследствие накопления примесей в рециркуляционном растворе и необходимость их выведения из реакционной системы.

Литература

1. ГОСТ 5716-74 – 1974 Мука фосфоритная. Технические условия. – М.: Издательство стандартов. 1974 – 15 с.

2. ГОСТ 5956-78 – 1978 Суперфосфат гранулированный из апатитового концентрата без добавок и с добавками микроэлементов. Технические условия. – Издательство стандартов. 1978 – 30 с.

3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979. С. 92-101

4. И.А. Петропавловский, И.А. Почиталкина, В.Г. Киселев, С.Л. Ахназарова, Б.Б. Мырзахметова. Получение монокальцийфосфата из бедного фосфатного сырья жидкофазным рециркуляционным способом. // Химическая технология. – 2012. – N 8. – С. 453 – 457.

5. Сибирякова, И. Б. Получение $Ca(H_2PO_4)_2$ рециркуляционным способом из низкокачественных природных фосфатов / И. Б. Сибирякова, И. М. Костанов, И. А. Почиталкина // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 6(241). – С. 101-102. – EDN QCIVFN.

6. Анализ процесса накопления примесей Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} в рециркуляционном растворе при получении монокальцийфосфата / И. Б. Сибирякова, И. М. Костанов, И. А. Почиталкина, Д. Ф. Кондаков // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 4(227). – С. 61-62.

7. Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Киселев В.Г., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б. // Химическая промышленность сегодня. 2012, №4. С. 5–8.

8. Анализ процесса накопления примесей в рециркуляционном растворе при получении монокальцийфосфата / Д. Ф. Кондаков, И. А. Почиталкина, И. Б. Сибирякова [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 8(218). – С. 15-16.

9. Костанов, И. М. Очистка монокальцийфосфата методом перекристаллизации от изоморфнозамещенных примесей / И. М. Костанов, И. Б. Сибирякова, И. А. Почиталкина // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 6(241). – С. 50-52. – EDN FHVVPQ.

УДК 544.421.42:536.755

Симакина Е.А., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В., Морозов А.Н., Клеусов Б.С.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИИ Ce-Sn-O И Ce-Sn-Zr-O ДЛЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ СО

Симакина Екатерина Александровна¹ - аспирант 4-ого года обучения кафедры ТНВ и ЭП, e-mail: katerinasimakina@mail.ru;Либерман Елена Юрьевна¹ - доктор химических наук, доцент кафедры ТНВ и ЭП;Конькова Татьяна Владимировна¹ - доктор технических наук, профессор кафедры ТНВ и ЭПМорозов Александр Николаевич¹ - кандидат химических наук, доцент кафедры ТНВ и ЭП;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

Клеусов Борис Сергеевич² - научный сотрудник,

АО "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита"

Россия, Москва, 111524, ул. Электродная, д.2, стр. 1

*Синтезированы каталитические церийсодержащие композиции Ce-Sn-O и Ce-Sn-Zr-O методом соосаждения с применением в качестве осадителя карбоната аммония для процесса окисления СО. Образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофлуоресцентного анализа и газовой хроматографии. Показано, что твердые растворы $Ce_{0.9}Sn_{0.1}O_2$ и $Ce_{0.8}Zr_{0.1}Sn_{0.1}O_2$, обладают высокой каталитической активностью в реакции окисления СО. Для повышения термической устойчивости рекомендуется использовать в качестве допанта ионы Zr^{+4} в количестве 10 мол.%.
Ключевые слова: диоксид церия, твердые растворы замещения, окисление СО.*

CATALYTIC CERIUM-CONTAINING Ce-Sn-O and Ce-Sn-Zr-O COMPOSITIONS FOR CO OXIDATION PROCESS

Simakina E.A.¹, Liberman E.Yu.¹, Konkova T.V.¹, Morozov A.N.¹, Kleusov B.S.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² JSC "Research Institute of Structural Materials Based on Graphite", Moscow, Russian Federation

*Catalytic cerium-containing compositions Ce-Sn-O and Ce-Sn-Zr-O were synthesized by co-precipitation using ammonium carbonate as a precipitant for the CO oxidation process. The samples were characterized by X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, low-temperature nitrogen adsorption, X-ray fluorescence analysis, and gas chromatography. It has been shown that $Ce_{0.9}Sn_{0.1}O_2$ and $Ce_{0.8}Zr_{0.1}Sn_{0.1}O_2$ solid solutions have a high catalytic activity in the CO oxidation reaction. To improve thermal stability, it is recommended to use Zr^{+4} ions as a dopant in an amount of 10 mol.%.
Key words: cerium dioxide, substitutional solid solutions, CO oxidation.*

Key words: cerium dioxide, substitutional solid solutions, CO oxidation.

Введение.

Церийсодержащие композиции являются перспективными материалами, которые применяются в области экологического катализа, в частности для создания на его основе высокоэффективных катализаторов обезвреживания газовых смесей от монооксида углерода. В связи с этим актуальным направлением является синтез многокомпонентных каталитически активных допированных церийсодержащих систем, обладающих флюоритоподобной кристаллической решеткой. В процессе формирования твердых растворов в результате модифицирования диоксида церия ионами d- и f-элементов возникают кристаллографические искажения, приводящие к возникновению дефектов, анионных вакансий, в результате появления которых происходит увеличение мобильности решеточного кислорода, образование ионов Ce^{3+} и, как следствие, рост каталитической активности. Несмотря на проведенные исследования в области исследования взаимосвязи «состав-структура-каталитическая активность», по-прежнему, остаются открытыми

вопросы о влиянии природы ионов-допантов на дисперсные и текстурные характеристики, а также на каталитическую активность многокомпонентных церийсодержащих твердых растворов с флюоритоподобной кристаллической решеткой. Согласно литературным источникам, наиболее привлекательным для проведения допирования являются ионы Sn^{+4} . Однако образующиеся композиции обладают низкой термической устойчивостью, для повышения которой необходимо введение в кристаллическую решетку диоксида церия ионов Zr^{+4} .

Целью данной работы являлся синтез флюоритоподобных твердых растворов Sn-Zr-Ce-O на основе кристаллической решетки диоксида церия и изучение их свойств их термической стабильности.

Экспериментальная часть

Синтез твердых растворов $Sn_{0.9}Ce_{0.1}O_2$ и $Ce_{0.8}Zr_{0.1}Sn_{0.1}O_2$ проводили методом соосаждения компонентов из водно-спиртовых растворов $Ce(NO_3)_3$, $SnCl_2$ и $ZrOCl_2$, концентрация которых составляла 0,1 М. Для получения исходного раствора солей проводили смешивание в заданном

стехиометрическом соотношении. Затем добавляли концентрированный водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, концентрация которого составляла 2 моль/л, до величины рН смеси 6–7. Полученный осадок подвергали старению под слоем маточного раствора в течение 30 минут, фильтровали под вакуумом. Образец сушили при 80 °С в течение 6 часов, затем прокаливали при температуре 550 °С или 800 °С в течение 2 часов.

Элементный состав образцов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с помощью с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA ENERGY+ («Oxford Instruments», Великобритания) оборудованном в Центре коллективного пользования Д.И. Менделеева. Рентгеновскую дифракцию регистрировали на порошковом дифрактометре D2 Phazer. Параметры съемки: медное излучение с длиной волны $\lambda = 0,15418$ нм. Обработка данных проводилась с помощью программы EVA и TOPAS. Размер кристаллитов рассчитывали по формуле Селякова-Шерера. Текстуальные характеристики образцов – удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) и общий объем пор (V_{Σ}) – исследовали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на приборе NOVA 1200e («Quantachrome» США).

Каталитическую активность образцов в реакции окисления СО определяли проточным методом. Навеску катализатора массой 0,3 г смешивали с кварцем и помещали в U-образный кварцевый реактор и пропускали через него модельную смесь: СО – 1 об. %; O_2 – 8 об. %; N_2 – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»). Эксперименты проводили при скорости газовой смеси 60 мл/мин в интервале температур от 20 до 700 °С. Концентрацию компонентов газовой смеси (O_2 , N_2 , СО) определяли методом газовой хроматографии на приборе CHROM-5 (Чехия). Для оценки активности катализаторов применяли температуры 50%-ной и 90%-ной конверсии СО.

Согласно проведенным исследованиям методом рентгеновской дифракции, для синтезированных образцов характерно наличие рефлексов, соответствующих кристаллической структуре диоксида церия. По данным элементного анализа, полученных методом РФА, соотношение компонентов Ce:Sn и Ce:Sn:Zr соответствует

заданному условиям эксперимента и составляет 9:1 и 8:1:1. Данный факт позволяет констатировать образование твердых растворов замещения на основе кристаллической решетки диоксида церия, на что также указывают результаты расчета параметра кристаллической решетки, приведенные в таблице 1. Для синтезированных образцов характерно уменьшение величины параметра решетки относительно чистого диоксида церия ($a = 5,421$ Å), которое обусловлено инкорпорированием ионов, имеющих меньший ионный радиус по сравнению с ионом Ce^{+4} , составляющим кристаллическую решетку диоксида церия и имеющий ионный радиус 0,88 Å. В то время как, размер ионного радиуса иона Zr^{+4} составляет 0,82 Å а ионный радиус $\text{Sn}^{+4} - 0,67$ Å. Размер кристаллитов синтезированных образцов, прокаленных при температуре 550 °С, составляет 6-7 нм. Увеличение температуры прокаливания до 800 °С сопровождается их увеличением до 26-28 нм, что является следствием протекающего процесса спекания.

Полученные результаты согласуются с данными ПЭМ синтезированных образцов. На микрофотографиях видно, что материал обладает сильноагломерированной структурой мозаичного типа. Средний размер для образцов, прокаливание которых проводилось при температуре 550 °С, составляет 8-10 нм. Увеличение температуры прокаливания до 800 °С приводит к значительному увеличению размера частиц бicomпонентного твердого раствора до 20 – 25 нм. Для композиции, содержащей цирконий, наблюдаются менее значительные изменения. Так, средний размер составляет 10 нм, при этом отмечается наличие значительного количества мелких частиц размером 5 нм.

При исследовании морфологии синтезированных материалов, проведенной методом СЭМ, обнаружено, что агломераты частиц имеют хорошо оформленную пластинчатую форму (рис. 2). Следует отметить, что наличие пластинчатой формы является характерным для материалов, полученных путем осаждения с использованием карбоната аммония. Средний размер агрегатов составляет 4 мкм. После проведения прокаливания при температуре 800 °С размер пластинок увеличивается до 8- 10 мкм.

Таблица 1. Кристаллографические и текстурные характеристики и каталитическая активность синтезированных образцов в реакции окисления СО

Образец	Кристаллографические параметры		Текстуальные характеристики		Температура окисления, Т, °С	
	Параметр решетки, а, Å	Размер кристаллитов, L, нм	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$T_{50\%}$	$T_{90\%}$
Температура прокаливания 550 °С						
$\text{Ce}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$	5,407	7,4	80,6	0,560	180	236
$\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$	5,398	5,7	76,3	0,520	208	276
Температура прокаливания 800 °С						
$\text{Ce}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$	5,406	27,5	7,5	0,047	262	360
$\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$	5,408	25,5	15,3	0,042	247	313

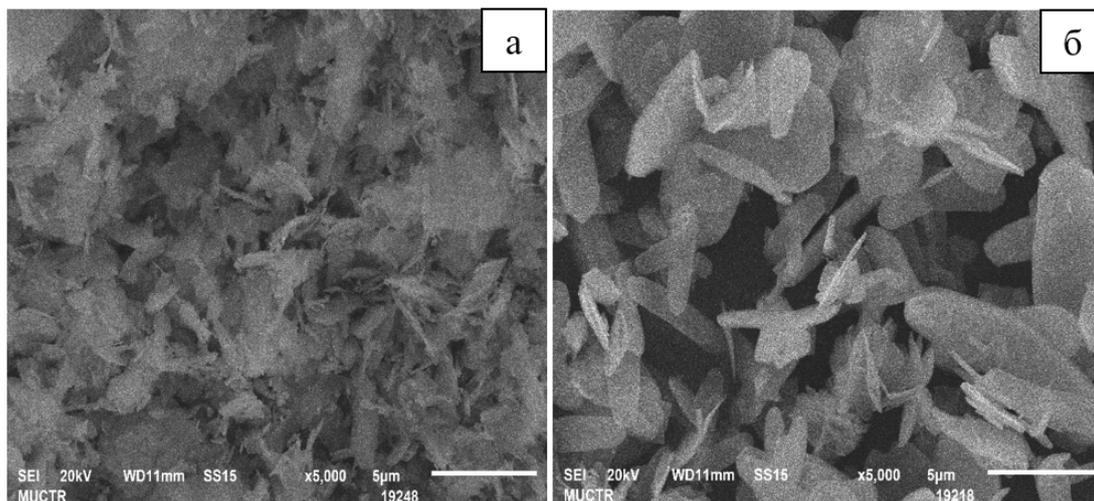


Рисунок 2 – Микрофотографии СЭМ твердого раствора $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$: температура прокаливания: а – 550°C, б - 800°C.

Удельная поверхность образца $\text{Ce}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$, прокаленного при 550°C, составляет 80,6 м²/г, в отличие от $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$, удельная поверхность которого составляет (76,3 м²/г)(таблица 1). По-видимому, это обусловлено формированием более дефектной структуры в результате инкорпорирования ионов Zr^{+4} , на что также указывает большой объем пор V_{Σ} - 0,560 см³/г по сравнению с трехкомпонентной системой $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$.

Проведение прокаливания при температуре 800°C сопровождается деградацией удельной поверхности образцов. При этом удельная поверхность образца, содержащего цирконий, составляет 15,3 см³/г. Данная величина выше аналогичного параметра для бикомпонентной системы, что, очевидно, является следствием введения в состав композиции ионов Zr^{+4} .

Исследование каталитических свойств синтезированных материалов в реакции детоксикации монооксида углерода показало, что все материалы демонстрируют высокую каталитическую активность. Для композиций, прокаленных при температуре 550°C, наиболее активной является твердый раствор $\text{Ce}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$. Наблюдаемая более низкая каталитическая активность для цирконийсодержащего образца, очевидно, связана со снижением концентрации активных центров на поверхности катализатора. Для образцов, прокаленных при температуре 800 °C, наблюдается

противоположная тенденция, наиболее активным является цирконийсодержащий катализатор, что, по-видимому, обусловлено более высокой термической устойчивостью образца, о чем свидетельствует более высокая величина удельной поверхности 15,3 м²/г по сравнению с бикомпонентной системой (таблица 1).

Заключение

Таким образом, на основании проведенных исследований можно констатировать, что твердые растворы $\text{Ce}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$, синтезированные методом соосаждения с применением в качестве осадителя карбоната аммония, обладают высокой каталитической активностью в реакции окисления СО. Для повышения термической устойчивости рекомендуется использовать в качестве допанта ионы Zr^{+4} в количестве 10 мол. %.

Список литературы

1. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия // Успехи химии. 2009. Т. 78, №9. С. 924–941.
2. Ayastuy J.L, Iglesias-González A., Gutiérrez-Ortiz M.A. Synthesis and characterization of low amount tin-doped ceria ($\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$) for catalytic CO oxidation // Chemical Engineering Journal. 2014. V.244. P. 372-381.

УДК 666.22: 666.21: 535.37

Сластухина А.М., Бутенков Д.А., Рунина К.И., Петрова О.Б.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСОХЛОРИДНЫХ СВИНЦОВЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЁКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ НЕОДИМОМ

Сластухина Анна Михайловна – студентка 4 курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, hollandz5567@gmail.com; Бутенков Дмитрий Андреевич – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов, Рунина Кристина Игоревна – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов, Петрова Ольга Борисовна – доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии кристаллов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Синтезированы стёкла в системе $PbCl_2-PbO-SiO_2$ активированные ионами Nd^{3+} . Аморфная природа образцов подтверждена методом дифракции рентгеновских лучей. Получены качественные стёкла с номинальным содержанием $PbCl_2$ до 60 мол.%. Образцы обладают интенсивной люминесценцией в инфракрасной области спектра. Проанализировано влияние содержания хлорида свинца и условий синтеза на люминесцентные характеристики стёкол.

Ключевые слова: хлорид свинца, силикатные стёкла, люминесценция, неодим, энергия фононов.

LUMINESCENCE PROPERTIES OF OXOCHLORIDE LEAD SILICATE GLASSES ACTIVATED BY NEODYMIUM

Slastuhina A.M., Butenkov D.A., Runina K.I., Petrova O.B.

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

The glasses in the system $PbCl_2-PbO-SiO_2$ activated by Nd^{3+} ions were synthesized. The amorphous nature of the samples was confirmed by X-ray diffraction. High-quality glasses with a nominal $PbCl_2$ content up to 60 mol % were obtained. The samples exhibit intensive luminescence in the infrared region of the spectrum. The influence of lead chloride content and synthesis conditions on the luminescence characteristics of glasses was analyzed.

Key words: lead chloride, silicate glasses, luminescence, neodymium, phonon energy.

Введение

Развитие волоконной оптики и лазерной техники невозможно без создания новых прозрачных материалов для передачи оптического излучения. Оптические галогенидные материалы с низкочастотным фононным спектром, активированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют в связи с этим большой интерес. Поэтому переход от оксофторидных к оксохлоридным стеклам должен приводить к уменьшению энергии фононов, расширению диапазона прозрачности и получению люминесценции в областях, где это невозможно в оксидных и оксофторидных системах [1]. Ряд исследований [1-4] показывает, что кристаллы хлорида свинца, активированные РЗЭ являются перспективными материалами для твердотельных лазеров в ИК-диапазоне.

Пионерские работы по оксохлоридным стёклам и последующий рост интереса исследователей к ним пришлись на 1970-1990-ые годы XX века. Эти исследования, в основном, были направлены на изучение электропроводности в стёклах и создания на их основе твёрдых электролитов, в том числе большой интерес проявился к области быстрой ионной проводимости для потенциального использования в усовершенствованных аккумуляторных системах [3]. Однако в научной литературе отсутствуют сведения об их оптических и спектральных свойствах. Так же не удалось найти публикаций, посвящённых исследованию влияния добавок редкоземельных ионов на эти системы.

Целью работы было исследование люминесцентных свойств свинцовых оксохлоридных силикатных стекол, активированных неодимом.

Экспериментальная часть

Синтез стёкол проводили по стандартной расплавной методике. В качестве исходных веществ использовали $PbCl_2$, PbO , SiO_2 и NdF_3 . Все реактивы были чистотой не хуже ч.д.а. (99,9 мас. %, ООО «Химкрафт»). Шихту массой 15 г помещали в корундовые тигли и плавил в течение 20 минут в муфельной печи при 1100 °С. Синтез проводили в закрытых тиглях для уменьшения улетучивания компонентов шихты. Затем расплав отливали в латунную форму и быстро прижимали сверху стальной пластиной. Получившиеся отливки ставили на отжиг при температуре стеклования T_g в течении 4 часов. Качество отжига контролировали поляризационным методом.

Температуры стеклования стёкол определяли с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА). Измерения проводились на термоанализаторе STD Q-600 (TA Instruments), в качестве эталона использовался оксид алюминия Al_2O_3 . Нагревание проводили при скорости подъёма температуры 10°С/мин в диапазоне температур от 20 до 800°С.

Для подтверждения аморфной природы образцов использовали рентгенофазовый анализ (РФА). Рентгенограммы снимали на дифрактометре Equipox 2000 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2Θ 10-100°, при шаге сканирования 0.01° и экспозиции 2 с/шаг.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) стёкол фиксировали на спектрометре QE65000 (Ocean Optics). Съёмка проводилась в двух диапазонах длин волн: 800-1000 нм и 1000-1800 нм. Люминесценцию возбуждали с помощью лазера на длине волны 785 нм. Обработка полученных спектров проводилась с помощью программного обеспечения OriginPro 8 SR4. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Показатели преломления полученных стекол исследовали методом Лодочникова с помощью микроскопа МИН-8, микротвёрдость стекол измерена

на приборе ПМТ-3. Плотность образцов измеряли гидростатическим методом на весах MERTECH марки M-ER 123ACF (JR) со специальной оснасткой. В качестве жидкости для погружения использовалась бидистиллированная вода.

Удалось получить качественное стекло без признаков глушения и включений с максимальным содержанием хлорида свинца до 60 мол.%. Полученные стекла изменяли свою окраску от светло-жёлтого до лилового по мере увеличения мольной доли $PbCl_2$. Номинальные составы и некоторые свойства стёкол представлены в таблице 1.

Таблица 1. Составы и свойства синтезированных стёкол в системе $PbCl_2$ - PbO - SiO_2

№	Состав шихты, мол. %	Температура стеклования T_g , °C ± 1	Ширина оптической запрещённой зоны E_g , эВ $\pm 0,01$	Показатель преломления n $\pm 0,01$	Микротвёрдость H , кг/мм ² ± 20	Плотность ρ , г/см ³ $\pm 0,01$
1	10 $PbCl_2$ -40 PbO -49 SiO_2 -1 NdF_3	385	3,45	2,04	384	5,74
2	20 $PbCl_2$ -40 PbO -39 SiO_2 -1 NdF_3	369	3,44	2,03	329	5,95
3	33 $PbCl_2$ -33 PbO -33 SiO_2 -1 NdF_3	316	3,42	1,87	334	6,04
4	60 $PbCl_2$ -20 PbO -19 SiO_2 -1 NdF_3	329	3,31	1,85	309	6,28

Аморфная структура образцов была подтверждена с помощью РФА. Подробнее об этом мы писали в [4]. Синтезированные стёкла обладают близкими по значениям величины показателем преломления. Плотность образцов возрастает с увеличением мольной доли соединений свинца в составе. При увеличении содержания $PbCl_2$ отчётливо прослеживается снижение микротвёрдости и температуры стеклования. Многие авторы наблюдали схожие эффекты при введении в состав оксидных стёкол галогенидов свинца [3]. Это связано с деполимеризацией и ослаблением структуры стеклянной сетки [3,5]. Наши результаты хорошо согласуются с литературными данными, что подтверждает встраивание $PbCl_2$ в структуру стёкол. Хлорид свинца играет роль модификатора и образует

новые структурно-химические единицы в стеклянной сетке [5].

Все синтезированные в ходе работы стёкла проявляют интенсивную люминесценцию, типичную для неодима. На рис. 1а представлены спектры люминесценции с максимумом на длине волны 880 нм, относящийся к электронному переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ иона Nd^{3+} [6]. На рис. 1 б представлена схема процесса ФЛ.

Помимо полосы на 880 нм, стёкла проявляют интенсивную ФЛ с максимумом на 1060 нм, относящуюся к электронному переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ Nd^{3+} (рис. 2а). На его основе работают многие твердотельные лазеры. Так же мы наблюдали слабоинтенсивную полосу с максимумом на 1234 нм, приписываемую к электронному переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ иона неодима (рис. 2б) [7].

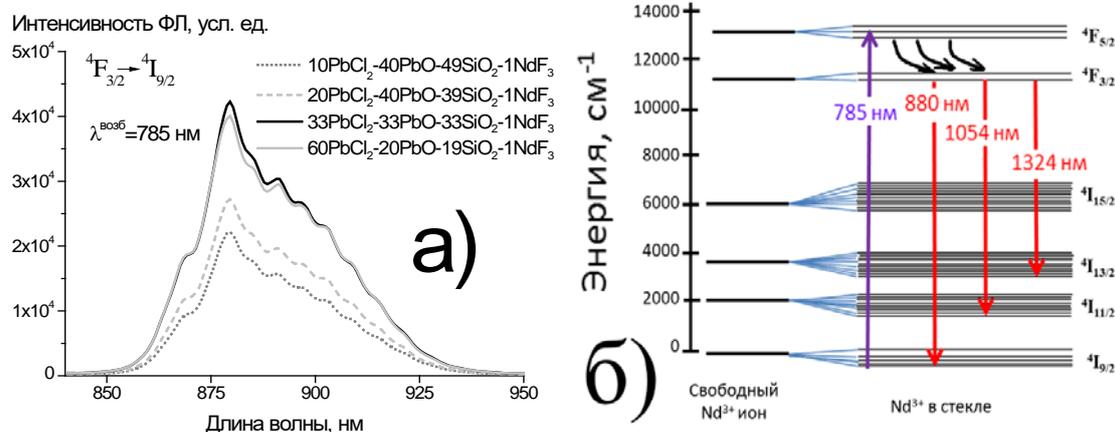


Рис. 1. Спектры люминесценции оксихлоридных стекол на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (а) и схема энергетических уровней Nd^{3+} (б)

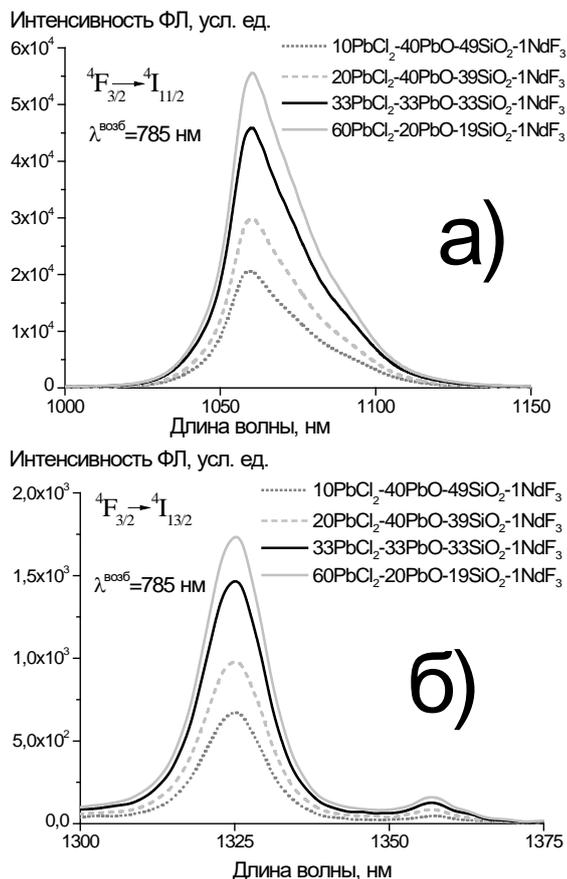


Рис. 2. Спектры люминесценции оксихлоридных стекол на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (а) и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (б).

Обобщенные данные по длинам волн максимумов переходов люминесценции и ширинам полос переходов приведены в табл. 2.

Из приведённых выше данных очевидно, что при увеличении доли хлорида свинца в составе стёкол

Таблица 2. Люминесцентные свойства Nd^{3+} в стёклах системы $PbCl_2-PbO-SiO_2$

№	Номинальный состав, мол. %	Люминесценция ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$			Люминесценция ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$			Люминесценция ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$		
		$\lambda_{\text{ФЛ max}}$ нм	FWHM, нм	Интен. $\times 10^4$ усл./ед.	$\lambda_{\text{ФЛ max}}$ нм	FWHM, нм	Интен. $\times 10^4$ усл./ед.	$\lambda_{\text{ФЛ max}}$ нм	FWHM, нм	Интен. $\times 10^4$ усл./ед.
1	10PbCl ₂ -40PbO-49SiO ₂ -1NdF ₃	880	30	2,217	1061	26	2,066	1325	13	0,0677
2	20PbCl ₂ -40PbO-39SiO ₂ -1NdF ₃	880	34	2,723	1061	28	3,017	1325	13	0,0983
3	33PbCl ₂ -33PbO-33SiO ₂ -1NdF ₃	880	32	4,228	1061	28	4,617	1325	13	0,1460
4	60PbCl ₂ -20PbO-19SiO ₂ -1NdF ₃	880	31	4,010	1061	27	5,606	1325	13	0,1753

Список литературы

- Butenkov D.A., Runina K.I. and Petrova O.B. Synthesis and properties of Nd-doped chlorofluorosilicate lead glasses // Glass and Ceramics. 2021. V. 78. P. 135-139.
- Pisarska J., Liseicki R., Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W., Goryczka T., Grobelny L., Pisarski W. A. Influence of PbX₂ (X = F, Cl, Br) content and thermal treatment on structure and optical properties of lead borate glasses doped with rare earth ions // Optica Applicata. 2010. V. XL. №2.
- Sokolov I.A., Murin I.V., Wiemhiifer H.D., and Pronkin A.A. The Nature of Current Carriers and Electric Conductivity in the PbCl₂-2PbO*SiO₂ Glasses // Glass Physics and Chemistry. 2000. V. 26. No. 2. P. 148-157.
- Сластухина А. М., Бутенков Д. А., Петрова О.Б. Исследование спектров поглощения оксихлоридных

происходит увеличение интенсивности ФЛ. Этот эффект наблюдается на всех излучательных электронных переходах иона Nd³⁺. Состав 4 показывает максимальный рост интенсивности ФЛ более чем в 2 раза по сравнению с составом 1. Мы связываем это наблюдение с уменьшением максимальной энергии фононов стеклянной матрицы при введении PbCl₂. Ион Nd³⁺, находясь в низкоэнергетичном окружении, люминесцирует более эффективно, так как энергия возбуждения не рассеивается на колебания матрицы [6,7].

Заключение

В результате работы удалось получить качественные стёкла с номинальным содержанием хлорида свинца до 60 мол. %. При увеличении содержания PbCl₂ отчётливо прослеживается снижение микротвёрдости и температуры стеклования. Хлорид свинца играет роль модификатора стеклянной сетки, вызывая её деполимеризацию и ослабление структуры.

Синтезированные стёкла обладают типичной для ионов неодима люминесценцией. При увеличении мольной доли хлорида свинца в составе стёкол происходит увеличение интенсивности ФЛ более чем в 2 раза для состава 4 на всех электронных переходах. Это происходит из-за снижения максимальной энергии фононов стеклянной матрицы при введении PbCl₂ и уменьшения вероятности безизлучательной релаксации энергии возбуждения.

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, Госзадание FSSM-2020-0005.

свинцовых силикатных стёкол // Современные инновации в науке и технике: Сборник научных статей 12-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. 2022. С. 212-216

5. Rao K.J., Rao D.G., Elliott S.R. Glass formation in the System PbO-PbCl₂ // Journal of materials science. 1985. VI. 20. P. 1678-1682.

6. Pisarska J. Novel oxychloroborate glasses containing neodymium ions: Synthesis, structure and luminescent properties // J. of Mol. Struct. 2008. V. 887. P. 201–204.

7. Brown E., Hommerich U., Bluiett A.G., Trivedi S.B., Zavada J.M., Synthesis and spectroscopic properties of neodymium doped lead chloride // Journal of Applied Physics. 2007. V. 101. P. 1-7.

УДК 544.6

Тхан Зо Хтай., Хейн Тху Аунг., Канделаки Г.И., Конькова Т.В.

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННУЮ ОЧИСТКУ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА, АЛЮМИНИЯ И ХРОМА

Тхан Зо Хтай - аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Хейн Тху Аунг - к.т.н., докторант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Канделаки Галина Ильинична - к.х.н. центр коллективного пользования, РХТУ имени Д.И. Менделеева, Конькова Татьяна Владимировна - доктор технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; kontat@list.ru

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

В данной статье представлено исследование, посвящённое очистке сточной воды от соединений железа, алюминия и хрома в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы (катионных, анионных и неионогенных) методом электрофлотации. В результате было установлено, что степень извлечения при использовании анионного ПАВ додецилсульфата натрия максимальна и составляет 95-98%, что свидетельствует об эффективности процесса электрофлотационного извлечения. Процесс фильтрации, следующий за электрофлотацией позволяет увеличить степень очистки от дисперсной фазы на 99%.

Ключевые слова: Сточные воды, электрофлотация, ионы железа, алюминия, хрома, ПАВ.

THE EFFECT OF SURFACTANTS ON THE ELECTROFLOTATION TREATMENT OF WASTEWATER FROM IRON, ALUMINUM AND CHROMIUM COMPOUNDS

Than Zaw Htay., Hein Thu Aung., Kandelaki G.I., Konkova T.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of, Moscow, Russian Federation.

125480, Moscow, st. Geroev Panfilovtsev, 20.

This article presents is investigated on the purification of wastewater from iron, aluminum and chromium compounds in the presence of surfactants of various natures (cationic, anionic and nonionic) by electroflotation. As a result, it was found that the degree of extraction using sodium dodecyl sulfate anionic surfactant is maximum and amounts to 95-98%, which indicates the effectiveness of the electroflotation extraction process. The filtration process following electroflotation allows to increase the degree of purification from the dispersed phase by 99%.

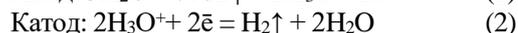
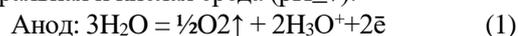
Keywords: Wastewater, electroflotation, iron, aluminium, chromium ions, surfactants.

Введение

Гальваническое производство получило широкое распространение за счет разнообразия технологических процессов, состава используемых растворов и электролитов. Промышленные гальванические сточные воды представляют особую экологическую опасность из-за содержания токсичных веществ (в основном ионов тяжелых металлов). Кислотные и щелочные сточные воды включают следующие загрязнения: анионы Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- , NO_3^- , и катионы Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и др, а также большое количество различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы и другие загрязнения. Электрофлотация является эффективным методом очистки сточных вод от загрязнений различных типов. Для повышения эффективности процесса удаления коллоидных частиц дисперсной фазы в сточные воды добавляют различные органические или неорганические соединения или их смеси. Такая обработка изменяет поверхностные свойства взвешенных частиц дисперсной фазы, в частности, значение ξ -потенциала, который является своего рода индикатором процесса коагуляции и эффективности воздействия вводимых добавок. В этом случае ξ -потенциал становится равным нулю, наблюдается изoeлектрическая область, в которой возможно наиболее полное удаление частиц твёрдой фазы методом электрофлотации.

Сущность метода электрофлотации заключается в образовании мелкодисперсных пузырьков газа, равномерно распределяющихся в объеме загрязненной жидкости. Образованные пузырьки за счет большой подъемной силы поднимаются вверх и, сталкиваясь с загрязняющими частицами, прилипают к ним, образуя флотокомплекс, затем флотируют на поверхность раствора, образуя трехфазную пену. При пропускании электричества через раствор помимо образования пузырьков газа происходят процессы электролиза, поляризации частиц и электрофореза [1]. При проведении электролиза воды основные электрохимические процессы в электрофлотационной установке следующие:

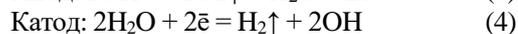
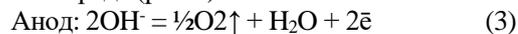
Нейтральная и кислая среда ($\text{pH} \leq 7$):



На аноде происходит разряд молекул воды с образованием газообразного кислорода и ионов гидроксония.

На катоде имеет место разряд ионов гидроксония с образованием газообразного водорода и молекул воды.

Щелочная среда ($\text{pH} > 7$):



На аноде происходит разряд гидроксил-ионов с образованием газообразного кислорода и молекул воды, на катоде имеет место разряд молекул воды с образованием газа водорода и гидроксил-ионов.

В некоторых случаях при электрофлотации происходит катодное восстановление и анодное окисление органических и неорганических веществ, находящихся в сточных водах. Этот процесс приводит к образованию малотоксичных или нетоксичных продуктов.

Весьма актуальной задачей для с точки зрения экологии является обезвреживание стоков, содержащих ионы тяжёлых металлов. В работе рассмотрено влияние природы частиц дисперсной фазы, фонового электролита, используемых ПАВ на эффективность электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы труднорастворимых соединений железа, алюминия и хрома.

Схема лабораторной электрофлотационной установки описана в литературе[2].

Исследования проводили на модельных растворах, содержащих Fe^{+3} , Al^{+3} , Cr^{+3} с концентрацией по 30 мг/л каждого элемента, а также поверхностно-активные вещества катионной природы дидецилдиметиламмоний хлорид (ХЭП – 70), анионной природы додецилсульфат натрия (НаДС) и неионогенной смеси первичных оксиэтилированных синтетических спиртов (АЛМ – 10) с концентрацией 5 мг/л. В качестве электролита для создания постоянной ионной силы применяли Na_2SO_4 с концентрацией 1 г/л. Исследования проводили при pH 7.

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали по степени извлечения дисперсной фазы α (%):

$$\alpha = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{C_{исх}} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где $C_{исх}$, – исходная концентрация Fe^{+3} , Al^{+3} , Cr^{+3} в объеме раствора мг/л. $C_{кон}$ – конечная концентрация Fe^{+3} , Al^{+3} , Cr^{+3} в объеме раствора мг/л.

Концентрацию ионов железа, алюминия и хрома определяли атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра Квант-АФА (КОРТЭК, Россия) в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Экспериментальные результаты влияния ПАВ на эффективность электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов железа, алюминия и хрома приведены на рисунке 1.

В ходе экспериментальных исследований были изучены зависимости степени извлечения смеси гидроксидов железа, алюминия и хрома от природы поверхностно активных веществ (рис. 1). В отсутствие ПАВ (рис 1. (а)) степень извлечения дисперсной фазы составляет порядка 80% уже через 5 минут. Введение катионного ПАВ в модельные растворы, как видно из представленных данных (рис 1.(б)), приводит к повышению степени извлечения только хрома(кривая 3) и алюминия (кривая 2), степень извлечения железа снижается почти в два раза (кривая 1), процесс извлечения которого протекает медленно и максимальная степень извлечения (50%) наблюдается через 20 мин флотации.

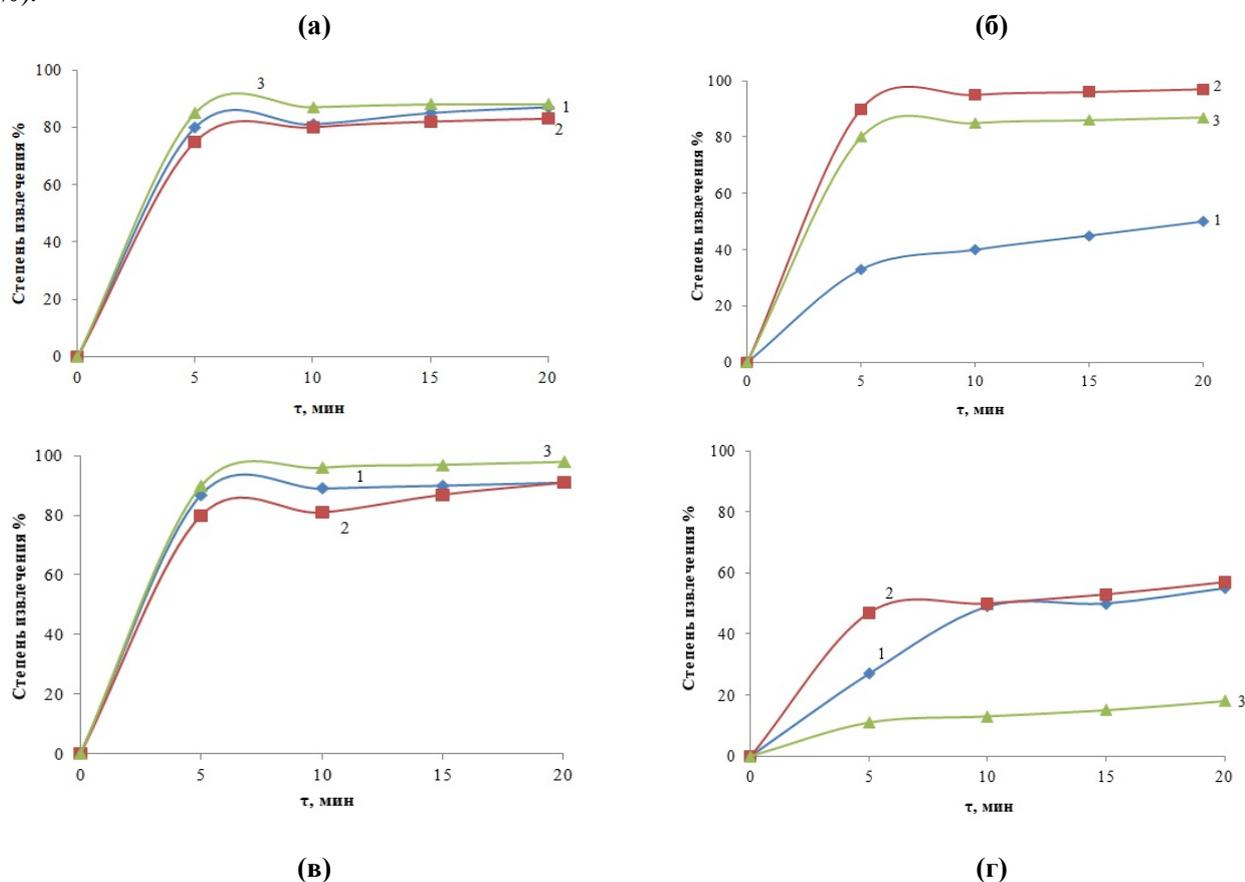


Рис.1 Кинетические кривые электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов железа, алюминия и хрома в присутствии поверхностно активных веществ; (а) без добавок, (б) катионное ПАВ, (в) анионное ПАВ, (г) неионогенное ПАВ 1- $Fe(OH)_3$; 2 - $Al(OH)_3$; 3- $Cr(OH)_3$;

Проведённый анализ показал, что добавление в систему анионные ПАВ (рис 1.(в)) улучшает электрофлотационный процесс, при этом степень извлечения дисперсной фазы достигает не менее 95%.

Установлено, что при наличии неионогенного ПАВ в стоках процесс электрофлотации затруднен, что приводит к снижению эффективности электрофлотационного извлечения гидроксидов железа, алюминия и хрома: степень очистки составляет 55% для железа, 57% для алюминия и 18% для хрома.

Дополнительная фильтрация сточной воды после процесса электрофлотации позволяет дополнительно очистить раствор от дисперсной фазы. В таблице 1 представлены результаты сравнительного исследования очистки раствора методом электрофлотации в течение 20 минут с последующей фильтрацией.

Как видно из представленных в таблице 1 данных, степень электрофлотационного извлечения гидроксида железа уменьшились с 87% до 54% - 55% в присутствии ПАВ (ХЭП - 70 и АЛМ - 10) и алюминия с 83% до 57% в присутствии АЛМ - 10. Последующая фильтрация для железа и алюминия позволяют достичь значения 58% - 62% в присутствии АЛМ - 10. В этом случае степень электрофлотационного извлечения хрома значительно уменьшается с 88 до 18 в присутствии АЛМ - 10. Последующая фильтрация пробы позволяет достичь значения 90%. Низкая степень извлечения хрома связана с большим размером частиц гидроксида хрома и невозможностью их флотации пузырьками кислорода и водорода. Наличие же в модельном растворе NaДДС не оказывает влияния на электрофлотационный процесс извлечения гидроксидов железа, алюминия и хрома.

Таблица 1. Электрофлотационное извлечение гидроксидов железа, алюминия и хрома в присутствии поверхностно- активных веществ различной природы

Время, мин	α, %								
	Fe(OH) ₃			Al(OH) ₃			Cr(OH) ₃		
	ХЭП-70	НаДДС	АЛМ-10	ХЭП-70	НаДДС	АЛМ-10	ХЭП-70	НаДДС	АЛМ-10
20	54	90	55	97	87	57	87	97	18
20+фильт-я	88	91	58	98	91	62	90	99	90

Заключение

Исследования показали, что природа ПАВ оказывает влияние на эффективность электрофлотационного извлечения гидроксидов железа алюминия и хрома из смеси их компонентной системы. Наличие преимущественно анионного в стоках приводит к повышению степени извлечения гидроксидов до 90-98%. Неионогенное ПАВ снижает эффективность процесса извлечения гидроксидов, при этом степень извлечения достигает не более 50%. Действие катионного ПАВ неоднозначно: эффективность алюминия и хрома повышается, а железа - снижается.

Список литературы

1. Géssica de O Santiago Santos., Marilia M.de Salles Pupo., Vanessa M.Vasconcelos., Katlin I.Barrios Eguiluz., Giancarlo R.Salazar Banda. Chapter 4 – Electroflotation. Electrochemical Water and Wastewater Treatment 2018, P. 77-118.
2. Than Zaw Htay, Kolesnikov V.A., Kon'kova T.V., Thu Aung Hein, Kolesnikov A. V. Extraction of Aluminum Hydroxide from Aqueous Chloride Solutions in the Presence of Hardness Salts and Surfactants of Various Nature // Russian Journal of Applied Chemistry, 2021, V. 94, №. 9, P. 1216–1221.

УДК 546.824-31

Тхант Зин Пью, Морозов А.Н., Васильев А.С.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АЗОРУБИНА

Тхант Зин Пью, аспирант кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева, imorozov@gmail.com

Морозов Александр Николаевич, к.х.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева

Васильев Александр Сергеевич, ассистент кафедры ИКП РХТУ им. Д.И. Менделеева

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Россия, Москва

В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики фотокаталитической деструкции красителя азорубина на поверхности высокоупорядоченных пленок из нанотрубок TiO_2 . Установлено, что процесс фотокаталитической деструкции азорубина на поверхности полученных пленок описывается кинетической моделью псевдо-первого порядка. Показано, что с уменьшением начального значения pH наблюдается увеличение скорости окисления азорубина. С помощью электронной спектроскопии продемонстрировано, что фотокаталитическое окисление азорубина приводит к его полной деструкции.

Ключевые слова: диоксид титана, нанотрубки, анодирование, фотокатализ, азорубин

PHOTOCATALYTIC DESTRUCTION OF AZORUBINE

Thant Zin Phy, Morozov A.N., Vasil'ev A.S.

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

In this work, we present the results of studying the kinetics of the photocatalytic degradation of the azorubine dye on the surface of highly ordered films of TiO_2 nanotubes. It has been established that the process of photocatalytic degradation of azorubine on the surface of the obtained films is described by a pseudo-first-order kinetic model. It has been shown that with a decrease in the initial pH value, an increase in the rate of azorubine oxidation is observed. It has been demonstrated using electron spectroscopy that the photocatalytic oxidation of azorubine leads to its complete destruction.

Key words: titanium dioxide, nanotubes, anodizing, photocatalysis, azorubine

На сегодняшний день передовые окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes (AOPs)) интенсивно исследуются и рассматриваются в качестве альтернативы сепарационным методам удаления токсичных органических веществ из воды [1]. Суть данных методов заключается в жидкофазном цепном окислении органических соединений с помощью активных форм кислорода, обладающих высокой окислительной способностью и безопасностью для окружающей среды. Особую роль в этих процессах занимают фотокаталитические системы, которые являются быстро развивающимся направлением и одним из самых перспективных в области очистки воды. Фотокатализ считается экологически чистым процессом, поскольку при его реализации достигается полная минерализация трудноокисляемых примесей без образования вторичных загрязнителей. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам наибольшее распространение в качестве фотоактивного материала получил диоксид титана (TiO_2), который производится химической промышленностью в виде различных по характеристикам порошков. В то же время, для создания энергоэффективной и энергосберегающей технологии фотокаталитической очистки воды необходима разработка пленочных катализаторов.

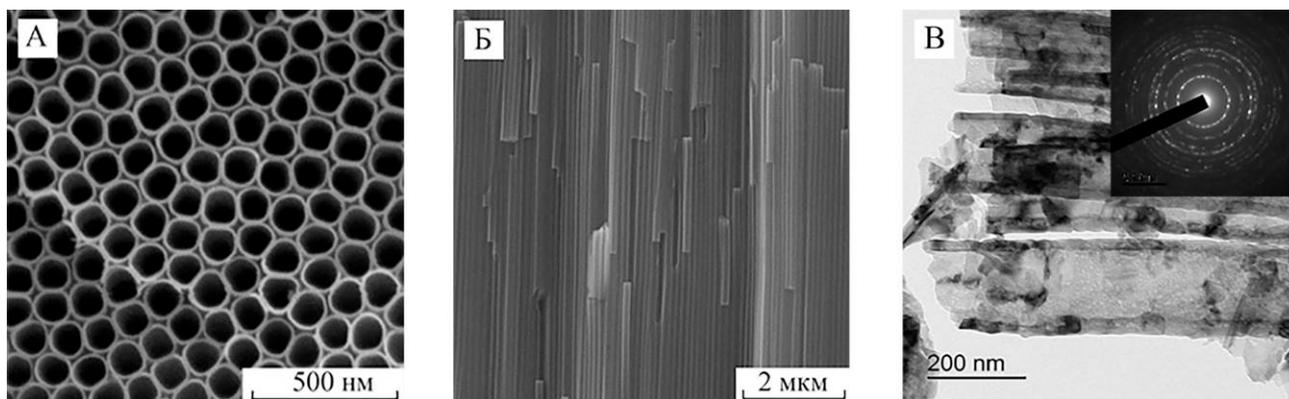
Мезопористые пленки из нанотрубок (НТ) TiO_2 , получаемые электролитическим методом, идеально подходят для применения в качестве фотоактивных покрытий [2]. Основным достоинством данного материала является открытая макропористая структура, узкое распределение НТ по размерам и возможность контролировать их размеры (пористость) в широком диапазоне за счет изменения условий синтеза, что

открывает возможность получения материалов с заданными свойствами и функциями. В связи с этим, применение пленок на основе НТ TiO_2 , получаемых анодированием титана, в качестве фотокатализатора деструкции азокрасителей представляется перспективным направлением.

Настоящая работа посвящена исследованию фотокаталитических свойств пространственно упорядоченных пленок из НТ TiO_2 в реакции фотокаталитической деструкции азорубина в водной среде.

Высокоупорядоченные пленки из НТ TiO_2 были получены анодированием металлического титана марки ВТ1-00 в потенциостатическом режиме при 60 В и постоянной температуре раствора анодирования 25°C. Исследования морфологии полученных гетероструктур $Cu_2O/НТ TiO_2$ проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6510 LV («JEOL», Япония) и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 («JEOL», Япония). Фотокаталитические свойства синтезированных образцов исследовали в реакции деструкции азорубина в водном растворе с начальной концентрацией 20 мг/л. Процесс проводили при освещении на установке Xenon Solar Simulator XSS-5XD со светофильтром АМ 1.5 и интенсивностью светового потока 100 мВт/см². Концентрацию азорубина определяли по спектрам его поглощения при 520 нм, снятых на двухлучевом спектрометре Cintra 303 («GBC», Австралия).

На рис. 1 представлены микрофотографии СЭМ и ПЭМ, иллюстрирующие морфологию полученных пленок из НТ TiO_2 .

Рис. 1. Микрофотографии СЭМ (а-б) и ПЭМ (в) образца пленки из НТ TiO₂

Видно, что полученные пленки состоят из плотно упакованных НТ TiO₂ и обладают высокой степенью гексагональной самоорганизации. Стоит отметить, что НТ TiO₂ имеют очень узкое распределение по размерам: внутренний диаметр - 115 ± 10 нм, толщина стенки - 10 ± 2 нм, длина - $17,2 \pm 1,1$ мкм. На микрофотографии скола пленки (рис.1б) просматривается строго перпендикулярная ориентация НТ относительно металлической подложки. Кроме того, по всей толщине пленки НТ являются однородными, а их внешняя поверхность абсолютно гладкой. В то же время, согласно

микрофотографиям ПЭМ, на внутренней поверхности НТ TiO₂ присутствует большое количество тупиковых пор. С помощью электронографического анализа было определено, что кристаллическая структура НТ TiO₂ представлена одной фазой, которая соответствует тетрагональной решетке анатаза (JCPDS №01-0562).

На рис. 2 показаны кинетические кривые фотокаталитической деструкции азорубина при различных начальных значениях рН и спектры поглощения его водного раствора.

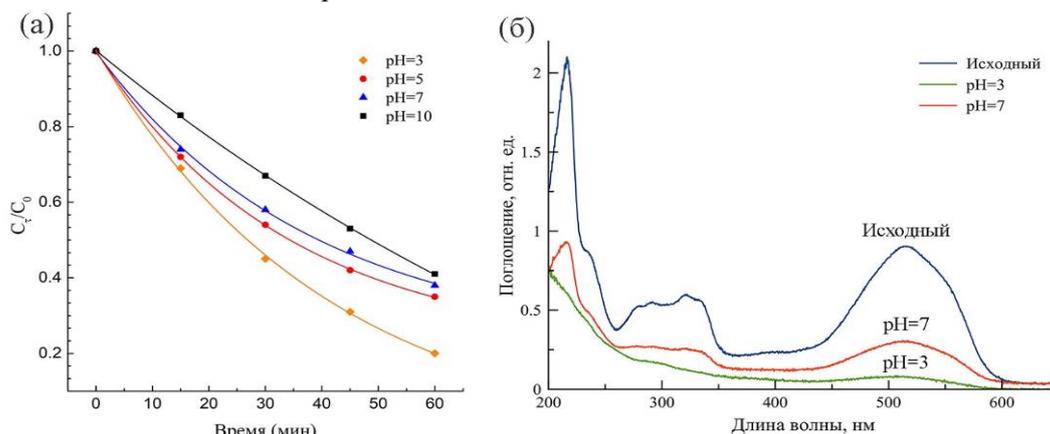


Рис. 2. Кинетические кривые фотокаталитической деструкции азорубина (а) и его спектры поглощения (б) до и после окисления в течение 60 минут при различном исходном значении рН

В ходе работы установлено, что процесс фотокаталитической деструкции азорубина на поверхности полученных пленок описывается кинетической моделью псевдо-первого порядка. Как видно из рис. 2а, с увеличением начального значения рН от 3 до 10 наблюдается уменьшение скорости деструкции азорубина. Вероятно, что в кислой среде происходит повышение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) гидроксил-радикалов [3] и переход образующихся супероксид анион-радикалов в радикалы гидропероксида с более высоким значением потенциала, что способствует увеличению скорости окисления азорубина. Согласно электронным спектрам поглощения водного раствора азорубина, представленным на рис. 2б, в процессе фотокаталитической деструкции наблюдается его полная деструкция, о чем свидетельствует снижение абсорбции света в диапазоне длин волн от 200 до 600 нм.

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева по гранту Минобрнауки РФ №13.ЦКП.21.0009.

Список литературы

1. Милютин В.В., Алехина М.Б., Рябчиков Б.Е. Современные методы очистки техногенных сточных вод от токсичных примесей: учеб. пособие. – М. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2016. С. 132.
2. Morozov A.N., Denisenko A.V., Mihaylichenko A.I., Chayka M.Yu. Influence of electrolyte composition on morphology of titanium dioxide films obtained by titanium anodization in a circulated mixing cell // Nanotechnologies in Russia. 2019. V.14. №9-10. P. 444-450.
3. Wardman P. Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1989. V.18. №4. P. 1637-1755.

УДК 544.723:546.17/21/293:678.84

Хан Хту Аунг, Дудололадов А.О., Волков В.Л., Алехина М.Б., Иванов А.Г.

ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ АРГОНА ПРИ АДСОРБЦИОННОМ РАЗДЕЛЕНИИ ВОЗДУХА

Хан Хту Аунг, студент 2 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева;**Дудололадов Александр Олегович**, аспирант факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева;**Волков Валерий Леонидович**, студент 1 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева;**Алехина Марина Борисовна**, д.х.н., профессор кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, mbalekhina@yandex.ru;**Иванов Анатолий Григорьевич**, к.х.н., старший научный сотрудник Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС), Москва, Россия.

В данной статье получены новые экспериментальные данные по полиорганосилоксанам с привитыми органическими группами, их структуре и адсорбционной емкости по макрокомпонентам воздуха. Показано, что для селективного выделения аргона из смеси с кислородом перспективными адсорбентами являются полиорганосилоксан с β -(имидазол)этильным радикалом, характеризующийся пониженной адсорбцией кислорода, и полиорганосилоксан с диэтиламинометильным радикалом, обладающий селективностью к аргону. Значения коэффициента разделения смеси аргон-кислород, рассчитанные как отношение констант Генри, составили, соответственно 2,2 и 2,4.

Ключевые слова: полиорганосилоксаны, адсорбция, пары воды, бензол, аргон, кислород, азот

POLYORGANOSILOXANES FOR SELECTIVE SEPARATION OF ARGON DURING ADSORPTION SEPARATION OF AIR

Han Htoo Aung, Dudoladov Alexander, Volkov Valery, Alekhina Marina, Ivanov Anatoly

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

State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, Russia

In this article, new experimental data on polyorganosiloxanes with grafted organic groups, their structure and adsorption capacity for macro components of air are obtained. It has been shown that polyorganosiloxane with β -(imidazole)ethyl radical, which is characterized by reduced oxygen adsorption, and polyorganosiloxane with a diethylaminomethyl radical, which has selectivity to argon. These materials are promising adsorbents for the selective isolation of argon from its mixture with oxygen. The values of the separation coefficient of the argon-oxygen mixture, calculated as the ratio of the Henry constants, were 2.2 and 2.4, respectively.

Keywords: polyorganosiloxanes, adsorption, water vapor, benzene, argon, oxygen, nitrogen

Гибридные органо-неорганические композиты представляют собой чрезвычайно интересные с практической точки зрения объекты, с необычным сочетанием различных по химической природе блоков, придающих таким материалам принципиально новый комплекс свойств [1]. В зависимости от метода синтеза и общей функциональности мономеров, взятых для полимеризации, можно получить полиорганосилоксаны различного строения: линейного, разветвленного, циклического, лестничного и полиэдрического.

Введение органических радикалов в полиорганосилоксаны позволило нам получить нанокompозиты с разнообразной пористой структурой и отличающимися адсорбционными свойствами по отношению к адсорбтивам различной природы.

Адсорбционное разделение воздуха при комнатной температуре методом короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА) основано на различиях в адсорбируемости азота и кислорода [2].

Основные отличия в свойствах молекул макрокомпонентов воздуха заключаются в величинах квадрупольного момента у молекул азота и кислорода и его отсутствии у молекулы аргона [2]. Из-за близости адсорбционных свойств аргона и кислорода чрезвычайно сложно разделить их смесь на существующих промышленных адсорбентах. Необходимо получить материал с энергетически однородной поверхностью, что способствовало бы преимущественной адсорбции аргона за счет дисперсионных сил, вследствие его большей массы по сравнению с кислородом. Для этого активные центры сорбции кислорода (катионы металлов, гидроксильные группы и др.) нужно удалить с поверхности адсорбента или их экранировать.

Целью настоящей работы был синтез и исследование адсорбционных свойств образцов полиорганосилоксанов с привитыми органическими группами $\{[\text{SiO}_2]_3[\text{RSiO}_{3/2}][\text{O}_{1/2}\text{H}]_x\}_n$, силсесквиоксана $\{[\text{MeSiO}_{3/2}][\text{O}_{1/2}\text{H}]_y\}_m$ и кремнезема $\{[\text{SiO}_2]_k[\text{O}_{1/2}\text{H}]_z\}_p$ по отношению к

макрокомпонентам воздуха, а также парам воды и бензола при комнатной температуре.

Все образцы полиорганосилоксанов были получены в Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС). В качестве базовой методики была выбрана схема «золь-гель» процесса, направленной сополиконденсации смеси реагентов. На основе отработанной методики синтеза были получены образцы полиорганосилоксанов с различными функциональными группами, имеющих в своем составе как четырехфункциональные фрагменты (Q-звенья), так и трех-функциональные (Т-звенья). В

свою очередь Т-звенья имели один из органических радикалов с функциональными группами или без них. Полиорганосилоксаны синтезировали из смеси тетра- и орстано-триалкоксисиланов методом гидrolитической поликонденсации. Перечень полученных образцов представлен в таблице 1. В составе образцов преобладали частицы диаметром 2 мкм.

Текстурные характеристики образцов (таблица 1) были рассчитаны на основании экспериментальных изотерм адсорбции азота при 77 К, которые были получены в ОИВТ РАН. Перед измерениями образцы были откачаны при 200 °С до остаточного давления 10^{-3} мм рт. ст. в течение 3 ч.

Таблица 1 – Текстурные характеристики образцов полиорганосилоксанов с привитыми органическими группами

№ образца	Полиорганосилоксаны с органическим радикалом	$S_{уд}$ (БЭТ), м ² /г	E_0 , кДж/моль	W_0 , см ³ /г	V_s ,* см ³ /г
1	[β-(имидазол)этил]	361	11,9	0,17	0,22
2	3,5-диметил-N,β-этил	114	9,3	0,04	0,35
3	[β-(бензоимидазол)этил]	20	10,0	0,01	0,11
4	Диэтиламинометил	238	11,2	0,10	0,12
5	Фенил	149	11,8	0,06	0,32
6	2-метилимидазолил	748	10,8	0,26	0,64
7	3-Аминопропил	38	13,8	0,01	0,13
8	{[MeSiO _{3/2}][O _{1/2} H] _y] _m }	6	25,0	0,00	0,003
9	{[SiO ₂] _k [O _{1/2} H] _z] _p }	321	11,4	0,14	0,70

*) V_s - суммарный объем микро- и мезопор, определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995.

Определение величин равновесной адсорбции воды эксикаторным методом при комнатной температуре проводили на предварительно дегидратированных в токе азота образцах адсорбентов при 200 °С. Ряд образцов № 4,5,7 (с диэтиламинометильной, фенильной, аминопропильной группами) можно классифицировать, как гидрофобные или слабо гидрофильные материалы [3]. Образцы 3 и 8 (с [β-(бензоимидазол)этил] и метильной группами) относятся к типу VII изотерм по классификации ИЮПАК, их можно считать сильно гидрофобными материалами. Во всем диапазоне изменения относительной влажности эти адсорбенты поглощали следовое количество воды [3].

Объем сорбирующих пор по бензолу при 20 °С (по сумме микро- и мезопор) измеряли весовым эксикаторным методом при насыщении пористого объема образца парами бензола при комнатной температуре [4].

При сопоставлении значений объема сорбирующих пор, определенных различными методами, данные, рассчитанные по изотермам адсорбции N₂ при 77 К, выглядят несколько заниженными. Например, образец № 8 ({[MeSiO_{3/2}][O_{1/2}H]_y]_m) имеет низкое значение V_s по азоту при 77 К, но вместе с тем сорбент хорошо поглощает бензол из насыщенных паров при

комнатной температуре. Такое явление, как сорбция насыщенных паров при незначительном количестве пор, в работе [5] объяснено с позиций капиллярной конденсации. Если в сорбирующем материале присутствуют супермезопоры, переходящие в капилляры, сорбционный метод БЭТ не имеет возможность их фиксировать, так как осуществляется совсем иной механизм сорбции – капиллярная конденсация паров.

Адсорбционные свойства образцов полиорганосилоксанов изучали по азоту, аргону и кислороду. После предварительной дегидратации при 200 °С в токе азота на образцах волюмометрическим методом при комнатной температуре были получены кинетические кривые адсорбции азота, кислорода и аргона, по которым были рассчитаны равновесные величины адсорбции и коэффициенты разделения смеси аргон-кислород, как отношение констант Генри. Полученные данные приведены в таблице 2. В таблице 2 перечень образцов в строках помещен по мере возрастания объема сорбирующих пор по бензолу.

Сопоставление данных по равновесной адсорбции воды и текстурных характеристик образцов, рассчитанных по изотермам адсорбции азота при 77 К не привело к обнаружению каких-либо корреляций.

Таблица 2– Адсорбционные характеристики образцов полиорганосилоксанов

№ образца	Полиорганосилоксаны с органическим радикалом	Объем сорбирующих пор по бензолу при 20 °С, см ³ /г	Равновесная емкость по парам воды при 20 °С и P/P _s =0,98, см ³ /г	Равновесная емкость по газам при 25°С и 0,1 МПа, см ³ /г			K _p смеси Ar-O ₂
				N ₂	O ₂	Ar	
8	{[MeSiO _{3/2}][O _{1/2} H] _y] _m	0,14	0,01	1,6	2,1	3,3	1,5
3	[β-(бензоимидазол)этил]	0,18	0,04	0,4	2,7	2,8	1,1
7	3-Аминопропил	0,20	0,28	1,6	4,0	3,5	0,9
6	2-метилимидазолил	0,22	0,19	0,8	1,5	2,5	1,7
1	[β-(имидазол)этил]	0,30	0,18	-	1,2	2,6	2,2
2	3,5-диметил-N,β-этил	0,43	0,05	0,7	2,6	3,2	1,2
5	Фенил	0,48	0,45	1,4	5,3	4,7	0,9
9	{[SiO ₂] _k [O _{1/2} H] _z] _p	0,68	0,78	0,9	1,8	2,5	1,4
4	Диэтиламинометил	1,50	0,37	-	2,2	5,2	2,4

Равновесная емкость по азоту у всех образцов была невысокой, варьировала от 0,4 до 1,6 см³/г и не коррелировала со значениями равновесной величины адсорбции паров воды, хотя, как известно азот адсорбируется на активных центрах поверхности, так же как и вода [6]. Поверхностными активными центрами (ПАЦ) адсорбции молекул воды у полиорганосилоксанов, вероятно, являются гидроксильные группы. Эти группы могут, однако, входить в разные кремнекислородные цепи и циклы. Поэтому часть силанольных групп остается внутри скелета кремнезема, а другая часть – на поверхности пор. Часть поверхностных гидроксильных групп связана сильными водородными связями. Эти группы располагаются в основном в местах со значительной кривизной поверхности, в узких порах или в местах контакта глобул [7]. Адсорбция азота на полиорганосилоксанах также определяется взаимодействием с локальными активными центрами поверхности, которыми являются силанольные группы. Отсутствие корреляции, вероятно, объясняется недоступностью части ПАЦ для молекул адсорбтивов.

Аналогично, равновесная емкость по кислороду варьировала в диапазоне от 1,2 до 5,3 см³/г, без какой-либо взаимосвязи с адсорбцией воды и с объемом сорбирующих пор по бензолу или другими измеренными текстурными характеристиками. Однако, как следует из табл. 2, емкость по аргону коррелировала с объемом сорбирующих пор по бензолу. Как известно, адсорбция аргона происходит за счет дисперсионных сил [6]. Наибольшие значения емкости по аргону и коэффициента разделения смеси аргон-кислород наблюдали для образца № 4 (полиорганосилоксан с диэтиламинометильным радикалом), который характеризуется самым высоким значением объема сорбирующих пор по бензолу.

Таким образом наиболее перспективными образцами из полученных полиорганосилоксанов для селективного извлечения аргона из его смеси с кислородом являются образец № 1, который обладал пониженной адсорбцией кислорода (K_p=2,2), и образец № 4, проявивший заметную селективность к аргону (K_p=2,4).

Список литературы

1. Бочкарёва С.С. Синтез гибридных композитов золь-гель методом. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т.6, №3. С. 81 – 93.
2. Шумяцкий Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолосС. 2009. 184 с.
3. Куликова Л.А., Хан Хту Аунг, Дудолодов А.О., Алехина М.Б., Иванов А.Г. Адсорбция паров воды на полиорганосилоксанах с различными функциональными группами // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXV, № 6 (241). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. С. 52-55.
4. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 591 с.
5. Передерий М.А., Цодиков М. В., Маликов И. Н., Кураков Ю. И. Углеродные сорбенты из отходов утилизации шин// // Хим. тверд. топл. 2011. № 2, С. 37–44.
6. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа. 1986. – 360 с.
7. Лыгин В. И. Модели «жесткой» и «мягкой» поверхности. Конструирование микроструктуры поверхности кремнезёмов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2002. – Т. 46. – №. 3. – С. 12-18.

УДК 666.22: 666.21: 535.34

Шелухина Д.Н., Бутенков Д.А., Рунина К.И., Петрова О.Б.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРА НА ПОГЛОЩЕНИЕ В ОКСОХЛОРИДНЫХ СВИНЦОВЫХ БОРАТНЫХ СТЁКЛАХ

Шелухина Дарья Николаевна – студентка 1 курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, dshell62sa@mail.ru;

Бутенков Дмитрий Андреевич – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов,

Рунина Кристина Игоревна – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов,

Петрова Ольга Борисовна – доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии кристаллов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Синтезированы стёкла в системе $PbCl_2-PbO-B_2O_3$, в том числе активированные ионами Nd^{3+} . Аморфная природа образцов подтверждена методом дифракции рентгеновских лучей. Получены качественные стёкла с номинальным содержанием $PbCl_2$ до 40 мол.%. Спектры поглощения сняты в видимой и ИК-областях спектра. Проанализировано влияние содержания хлорида свинца и условий синтеза на поглощение электромагнитного излучения. Рассчитаны значения оптической ширины запрещенной зоны.

Ключевые слова: хлорид свинца, боратные стёкла, поглощение, неодим, запрещённая зона.

EFFECT OF CHLORINE CONTENT ON ABSORPTION IN OXOCHLORIDE LEAD BORATE GLASSES

Shelukhina D.N., Butenkov D.A., Runina K.I., Petrova O.B.

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

Glasses in the $PbCl_2-PbO-B_2O_3$ system, including those activated by Nd^{3+} ions, were synthesized. The amorphous nature of the samples was confirmed by X-ray diffraction. High-quality glasses with a nominal $PbCl_2$ content of up to 40 mol% were obtained. Absorption spectra were taken in the visible and infrared regions of the spectrum. The influence of lead chloride content and synthesis conditions on the absorption of electromagnetic radiation was analyzed. The values of the optical band gap were calculated.

Key words: lead chloride, borate glasses, absorption, neodymium, energy band gap.

Введение

Развитие волоконной оптики и лазерной техники невозможно без создания новых прозрачных материалов для передачи оптического излучения. Оптические галогенидные материалы с низкочастотным фононным спектром, активированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют в связи с этим большой интерес. Поэтому переход от оксофторидных стекол к оксохлоридным должен приводить к уменьшению энергии фононов, расширению диапазона прозрачности и получению люминесценции в областях, где это невозможно в оксидных и оксофторидных системах[1].

Ряд исследований [1-4] показывают, что боратные оксогалогенидные стекла, активированные РЗЭ являются перспективными материалами для твердотельных лазеров в ближнем ИК-диапазоне и широкополосных оптических усилителей. Введение галогенида свинца PbX_2 (где $X = F, Cl$ или Br) в боратное стекло изменяет координационную сферу вокруг иона-активатора. Электроотрицательность анионов ($Br - 2,8, Cl - 3,0, F - 4,0$) и характер связи ионного типа возрастают в направлении $Br \rightarrow Cl \rightarrow F$, что приводит к уменьшению ширины спектральной линии и увеличению времени жизни люминесценции. Кроме того, появляется возможность получения на основе стёкол-прекурсоров стеклокристаллических материалов (СКМ) с галогенидной кристаллической фазой [2].

Однако сведения об оптических свойствах оксогалогенидных стеклянных систем носят довольно ограниченный характер. Это объясняется сложностью синтеза галоген-содержащих стёкол из-за улетучивания компонентов шихты в процессе плавления.

Целью работы было исследование области стеклования, свойств и оптического поглощения свинцовых оксохлоридных боратных стекол, активированных неодимом.

Экспериментальная часть

Синтез стёкол проводили по стандартной расплавной методике. В качестве исходных веществ использовались $PbCl_2, PbO, B_2O_3$ и NdF_3 . Все реактивы были чистотой не хуже о.с.ч. (99,99 мас.%, ООО «Химкрафт»). Шихту массой 15 г помещали в корундовые тигли и плавил в течение 10 минут в муфельной печи при 1100 °С. Синтез проводили в закрытых тиглях для уменьшения улетучивания компонентов шихты. Затем расплав отливали в латунную форму и быстро прижимали сверху стальной пластиной. Получившиеся отливки ставили на отжиг при температуре стеклования T_g в течение 4 часов. Качество отжига контролировали поляризационным методом.

Для подтверждения аморфной природы образцов использовали рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы снимали на дифрактометре Equinox 2000 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) в диапазоне

углов 2θ 10-100°, при шаге сканирования 0.01° и экспозиции 2 с/шаг. Обработка полученных дифрактограмм проводилась с помощью программного обеспечения OriginPro 8 SR4.

Спектры поглощения стёкол фиксировали на двух приборах: для видимой и ближнеинфракрасной области использовали спектрофотометр UNICO 2800 (UV/VIS) с диапазоном измерений 190-1100 нм; для инфракрасной области использовали спектрофотометр JASCO V-770 с диапазоном измерения 190-2700 нм. Для снятия спектров поглощения из образцов предварительно были выточены плоскопараллельные полированные пластинки. Обработка полученных спектров проводилась с помощью программного обеспечения OriginPro 8 SR4. Все измерения поглощения проводились при комнатной температуре.

Показатели преломления полученных стекол исследовали методом Лодочникова с помощью микроскопа МИН-8, микротвёрдость стекол измеряли на приборе ПМТ-3. Плотность образцов измеряли гидростатическим методом на весах MERTECH марки M-ER 123ACF (JR) со специальной оснасткой. В качестве жидкости для погружения использовалась бидистиллированная вода.

Качественное стекло без признаков глушения удалось получить с максимальным содержанием $PbCl_2$ до 40 мол.%. Полученные стекла были прозрачными, бесцветными или светло-лиловыми в случае легирования неодимом. Номинальные составы и некоторые свойства стёкол представлены в таблице 1.

Таблица 1. Составы и свойства синтезированных стёкол в системе $PbCl_2$ - PbO - B_2O_3

№	Состав шихты, мол. %	Коротковолновый край поглощения, $\lambda_{кр}$, нм ± 1	Ширина оптической запрещённой зоны E_g , эВ $\pm 0,01$	Показатель преломления n $\pm 0,01$	Микротвёрдость Н, кг/мм ² ± 20	Плотность ρ , г/см ³ $\pm 0,01$
1	40PbO-59B ₂ O ₃ -1NdF ₃	362	3,43	1,77	332	5,45
2	20PbCl ₂ -40PbO-39B ₂ O ₃ -1NdF ₃	364	3,41	2,09	295	5,87
3	33PbCl ₂ -33PbO-33B ₂ O ₃ -1NdF ₃	365	3,40	1,80	321	5,81
4	40PbCl ₂ -10PbO-49B ₂ O ₃ -1NdF ₃	338	3,67	1,90	304	4,23
5	40PbCl ₂ -20PbO-39B ₂ O ₃ -1NdF ₃	346	3,59	1,79	298	4,92

Синтезированные стёкла обладают близкими по значениям величинами показателя преломления и микротвёрдости. Плотность образцов сильно коррелирует с общим содержанием свинца в составе. При замещении PbO на $PbCl_2$ отчётливо прослеживается её снижение (образцы 4 и 5). Это связано с деполимеризацией и ослаблением структуры стекляной сетки [3].

На рис. 1 представлены рентгенограммы полученных стёкол. На всех кривых отчётливо виден пологий широкий рефлекс в диапазоне углов 2θ от 20 до 60°. Такое «гало» характерно для образцов аморфной природы, в частности, стёкол [2-4]. На рентгенограммах отсутствуют рефлексы, характерные для кристаллических фаз.

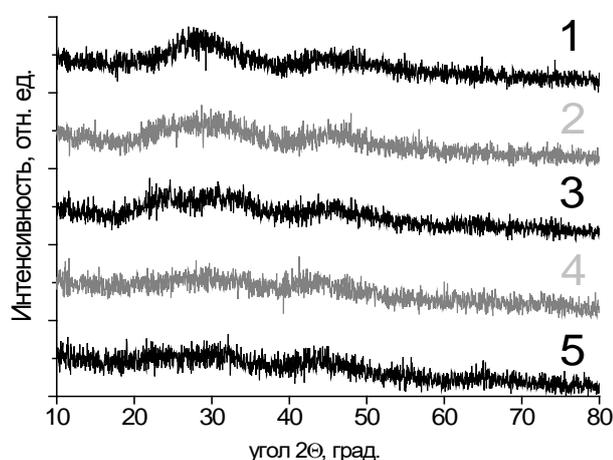
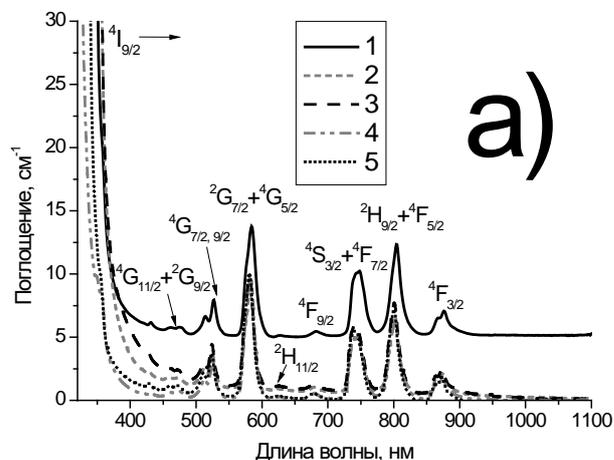


Рис. 1. Рентгенограммы стёкол в системе $PbCl_2$ - PbO - B_2O_3 . Номера соответствуют табл. 1

Спектры поглощения стёкол, активированных неодимом, представлены на рис. 2 а и 2 б. Примечательно, что хлорсодержащие стёкла более прозрачны. Полосы поглощения на спектрах образованы электронными переходами с основного состояния $^4I_{9/2}$ иона Nd^{3+} на соответствующие возбуждённые состояния: $^4G_{7/2,9/2} + ^2G_{9/2}$, $^4G_{7/2,9/2}$, $^2G_{7/2} + ^4G_{5/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2} + ^4F_{7/2}$, $^2H_{9/2} + ^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$ [1,5]. Их максимумы практически не сдвигаются в зависимости от состава матрицы. Коротковолновый край поглощения стекол лежит в диапазоне 340 – 370 нм. Для образцов 4 и 5, содержащих номинально 40 мол.% $PbCl_2$, он сдвинут в УФ-область по сравнению с оксидным образцом 1. Подобный эффект наблюдался и другими авторами в [1-3].



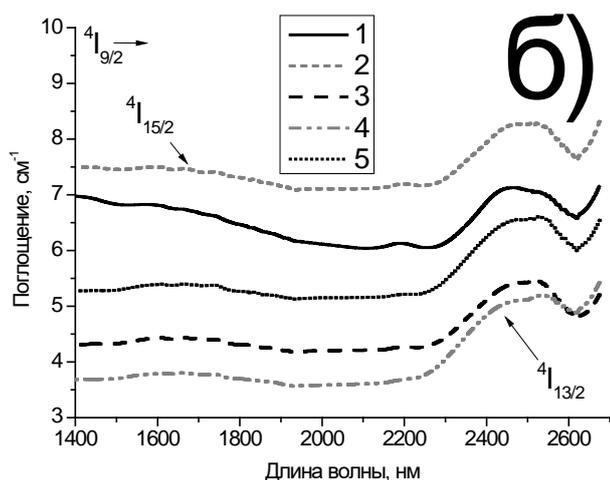


Рис. 2. Спектры поглощения стёкол в системе $PbCl_2-PbO-B_2O_3$ в видимой и ближней ИК-областях (а) и в средней ИК области (б) спектра. Номера соответствуют табл. 1

Полученные спектры поглощения использовали для определения оптической ширины запрещённой зоны. Значения величин приведены в табл. 1. Большие концентрации хлорида свинца в составе стёкол увеличивают значение E_g . Расчёт проводили с помощью оценочного метода по формуле (1) [6].

$$E_g = \frac{1241}{\lambda_{кр}}, \quad (1)$$

где E_g – ширина запрещённой зоны, эВ;

$\lambda_{кр}$ – коротковолновый край поглощения, нм.

В ИК-области стёкла остаются прозрачными. В целом, стёкла содержащие в составе $PbCl_2$ имеют меньшие коэффициенты поглощения в инфракрасном диапазоне по сравнению с оксидным образцом 1. Полосы поглощения на спектрах образованы электронными переходами на возбуждённые состояния $4I_{15/2}$ и $4I_{13/2}$ с основного состояния $4I_{9/2}$ иона Nd^{3+} [5].

Заключение

В результате работы удалось получить качественные стёкла с номинальным содержанием хлорида свинца до 40 мол.%. Аморфная структура образцов подтверждена методом дифракции рентгеновских лучей.

Синтезированные стёкла обладают близкими по значениям величины показателем преломления и микротвёрдостью. При замещении PbO на $PbCl_2$ в составе происходит снижение плотности образцов.

Это связано с деполимеризацией и ослаблением структуры стеклянной сетки.

Спектры поглощения стёкол, активированных неодимом, имеют все типичные для иона Nd^{3+} полосы поглощения. Они образованы электронными переходами с основного состояния $4I_{9/2}$ иона Nd^{3+} на соответствующие возбуждённые состояния. Стёкла содержащие $PbCl_2$ более прозрачны в видимой и инфракрасной областях спектра по сравнению с оксидным составом $40PbO-59B_2O_3-1NdF_3$. Коротковолновый край поглощения стёкол лежит в диапазоне 340 – 370 нм и смещается в УФ-область при высоких концентрациях хлорида свинца.

Оценочным методом были рассчитаны значения оптической запрещённой зоны. Замещение PbO на $PbCl_2$ в составе стёкол приводит к увеличению E_g .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, Госзадание FSSM-2020-0005.

Список литературы

1. Butenkov D.A., Runina K.I. and Petrova O.B. Synthesis and properties of Nd-doped chlorofluorosilicate lead glasses // *Glass and Ceramics*. 2021. V. 78. P. 135-139.
2. Pisarska J., Lisiecki R., Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W., Goryczka T., Grobelny L., Pisarski W. A. Influence of PbX_2 (X = F, Cl, Br) content and thermal treatment on structure and optical properties of lead borate glasses doped with rare earth ions // *Optica Applicata*. 2010. Vol. XL. №2.
3. Sebastian S. and Khadar M. A. Optical properties of $60B_2O_3-(40-x)PbO-xMCl_2$ and $50B_2O_3-(50-x)PbO-xMCl_2$ (M = Pb, Cd) glasses. // *Bull. Mater. Sci.* 2004. V. 27, № 2. P. 207–212.
4. Pisarska J. Novel oxychloroborate glasses containing neodymium ions: Synthesis, structure and luminescent properties // *J. of Mol. Struct.* 2008. V. 887. P. 201–204.
5. Brown E., Hommerich U., Bluiett A.G., Trivedi S.B., Zavada, J.M., Synthesis and spectroscopic properties of neodymium doped lead chloride // *Journal of Applied Physics*. 2007. Vol. 101. P.1-7.
6. Горашенко Н.Г., Петрова О.Б., Степанова И. В. Методы исследования материалов электронной техники и наноматериалов. Лабораторный практикум: учеб. Пособие – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 94 с.

Химическая технология электрохимических производств

УДК 621.357.7

Баркова А.Т., Попов А.Н.

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И МИКРОТВЕРДОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Баркова Айнур Тариеловна - специалист НПФ «ХЕЛИКС»: annakaprinasandra@mail.ruПопов Андрей Николаевич, доктор химических наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9 : popov@rusobr.ru

В статье рассмотрены микротвердость и внутренние напряжения никелевых покрытий. Была изучена блескообразующая добавка B19 для электроосаждения блестящих никелевых покрытий, применяемых в качестве подслоя, при изготовлении заготовок интегральных микросхем и выводов кабелей. Были проведены исследования по определению оптимальной концентрации добавки B19 в сульфат хлоридном электролите никелирования и допустимого интервала катодных плотностей тока. Пластичность покрытий оценивалась по изгибу ленты на 90°, по микротвердости и внутренним напряжениям. Основной задачей исследований было подтверждение, что разработка новой блескообразующей добавки B19 позволит несущественно увеличить микротвердость и внутренние напряжения покрытий никелем, по сравнению с электролитом без органических добавок. Вместе с тем, в задачи исследования входило получение электролита, который позволял бы осаждать блестящие, качественные покрытия при высоких плотностях тока, при этом сохраняя пластичность никелевых покрытий.

Ключевые слова: блескообразующая добавка, электроосаждение, никелевые покрытия, микроэлектроника, высокоскоростной электролит, внутренние напряжения.

INTERNAL STRESSES AND MICRO-HARDNESS OF NICKEL COATINGS

Barkova A.T.¹, Popov A.N.²¹NPF "Helix",²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047, Miusskya Sq., 9.

The article discusses application of brightener additive B19 for the electrodeposition of bright Nickel coatings, used as underlayer, for construction of outputs of integrated circuits and cables. The plasticity of electroplated coatings of Nickel obtained of B19 bath, is determined by micro-hardness studies as well as internal stresses. The main purpose of present researches was a confirmation of small influence of new bath with B19 brightener on micro-hardness of Nickel coatings in comparing of electrolyte without organic additives. At the same time we aimed to increased permissible current densities in new bath with B19 brightener with ability to obtain coatings with low micro-hardness and low internal stresses.

Key words: brightener, electrodeposition, Nickel coatings, microelectronics, high speed electrolyte, internal voltage

Введение

Покрытия никелем используются при получении защитных многослойных покрытий, функциональных покрытий, в том числе, где слой никеля располагается на слое меди, а на никелевый слой наносятся, например, слой палладия, селективно наносимого золота и селективно наносимого сплава олово-свинец или олово-висмут. Такие покрытия применяются при изготовлении микросхем с небольшим количеством выводов или при производстве выводов кабелей и т.д. [1, 2].

Слой оксида на никелевых покрытиях является одним из причин высокого перенапряжения никеля. Из-за этого никель получается хрупким, но твердость его достаточно высока. Если при осаждении защитных и защитно-декоративных покрытий хрупкость менее важна, то при осаждении никеля на контакты и заготовки микросхем хрупкость неприемлема.

Самые пластичные покрытия получают из сульфатных электролитов, которые используются, например, при изготовлении мастер-матриц в голографии. Но такие электролиты дороги и обычно

не должны содержать органических добавок. На интегральные схемы и контакты кабелей наносят блестящие покрытия, так как они определяют качество финишного покрытия. В свою очередь финишные покрытия представляют собой блестящие покрытия, поскольку блеск определяет коррозионную стойкость.

В нашем случае мы используем пятислойное функциональное покрытие на заготовки выводов, покрываемых по технологии «Reel-to-Reel», где никель следует за слоем меди.

Экспериментальная часть

Была разработана новая блескообразующая добавка (B19), которая позволяет осаждать покрытия с повышенной пластичностью в сочетании с современными, эффективными добавками, позволяющие осаждать покрытия с высокой скоростью. В исследованиях использовался электролит состав, которого представлен в табл.1.

В табл.1 и табл.2 приведены составы исследованных электролитов.

Таблица 1. Состав оптимального электролита с блескообразующей добавкой Б19

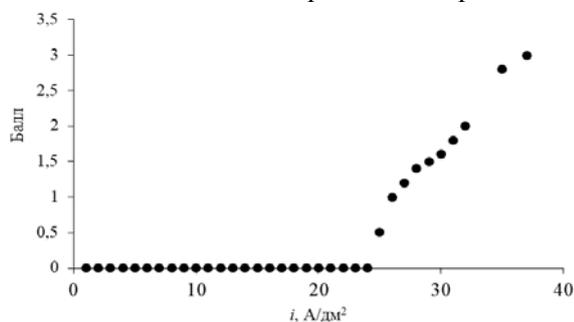
Компонент	Концентрация, г/л
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	230
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26
Янтарная кислота	30
Б19 мл/л	100

Таблица 2. Состав электролита типа Уоттса

Компонент	Концентрация, г/л
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	350
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30
H_3BO_4	30

Для выбора оптимальной концентрации добавки Б19 опыты проводили при катодной плотности тока $i_k = 6 \text{ А/дм}^2$, температуре 60°C . Оптимальная концентрация блескообразующей добавки Б19 составила 100 мл/л. Оценка качества покрытия определялась по 12-ти бальной шкале: 0–3 – блестящее покрытие, 3–6 – полублестящее покрытие, 6–9 – светлое матовое покрытие, 9–12 – тёмное матовое покрытие.

Исследовалось влияние катодной плотности тока на качество получаемых в оптимальном электролите покрытий. Опыты проводились при катодных плотностях тока от 1 до 37 А/дм^2 . При значении плотности тока более 37 А/дм^2 покрытие теряло блеск. Результаты по качеству образцов с оптимальной концентрацией блескообразующей добавки Б19 при различных плотностях тока приведены на рис. 2.

Рис. 1. Зависимость качества покрытий от катодной плотности тока, $t = 60^\circ\text{C}$, состав электролита приведён в табл.1.

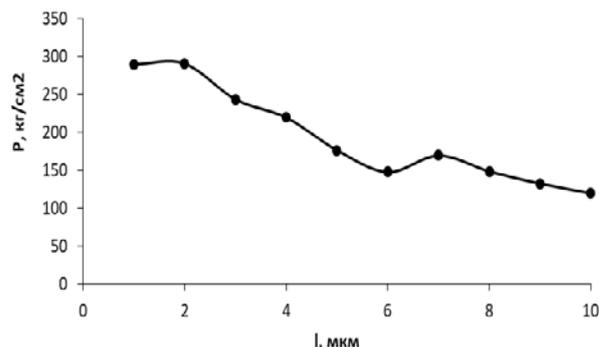
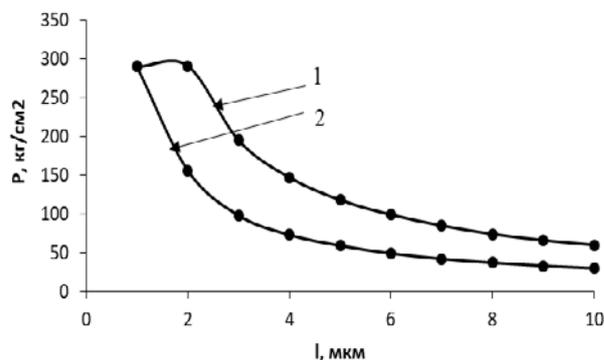
Таким образом, мы получили оптимальный состав электролита никелирования и допустимые интервалы катодных плотностей тока, при которых осаждаются блестящие покрытия никелем. Состав этого электролита представлен в табл.1.

Нам удалось разработать электролит никелирования, который позволяет осаждать блестящие, относительно пластичные осадки (в сравнении с электролитом типа Уоттса), которые не ломаются при сгибании элементов ленты на 90° градусов, при этом их микротвёрдость не существенно отличается от микротвёрдости осадков никеля полученного из электролита типа Уоттса – в нём микротвёрдость покрытий варьируется от 1,3 до 1,7 ГПа (при 1 А/дм^2), а у электролита с добавкой Б19 микротвёрдость покрытий составляет величины от 1,4 до 2,6 ГПа. Плотности же тока в этом электролите достигают 19 А/дм^2 . При плотности тока 3 А/дм^2 ,

микротвёрдость покрытий составляет в среднем 1,96 ГПа.

При этом покрытия, полученные без перемешивания в электролите с добавкой Б19, не ломаются и вполне могут использоваться в качестве подслоя на выводы микросхем и контактов кабелей.

Как видно из рисунков 2 и 3, Внутренние напряжения в покрытиях с добавкой Б19 ниже, чем в электролите Уоттса, и только при толщине 2 мкм сравниваются с электролитом Уоттса. При этом, при номинальной толщине в подслое 10 мкм значительно ниже, чем в электролите Уоттса, при чем плотность тока в электролите с добавкой Б19 выше, и составляет 6 и 8 А/дм^2 .

Рис. 2. Зависимость внутреннего напряжения от толщины осадка в электролите Уоттса, $t = 60^\circ\text{C}$, состав электролита приведён в табл.2, плотность тока 1 А/дм^2 .Рис. 3. Зависимость внутренних напряжений от толщины осадка в электролите с блескообразующей добавкой Б19 при плотностях тока 1 – 6 А/дм^2 , 2 – 8 А/дм^2 , $t = 60^\circ\text{C}$, состав электролита приведён в табл.1.

Заключение

Покрытия, полученные без перемешивания в электролите с добавкой Б19, не ломаются и вполне могут использоваться в качестве подслоя на выводы микросхем и контактов кабелей.

Список литературы

- Баркова А.Т., Попов А.Н., Колесников В.А. Новый электролит никелирования с блескообразующей добавкой // Гальванотехника и обработка поверхности. 2021. Т.29, № 3, С. 4 – 12. doi: 10.47188/0869-5326_2021_29_3_4.
- Скубко С.В., Попов А.Н., Колесников В.А., Подсевный А.И., Саитова Н.Г. Разработка высокоскоростного электролита оловянирования с блескообразующей добавкой SA-317 // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 1. С. 20 – 27. doi: 10.47188/0869-5326_2020_28_1_20.

УДК 543.553.8+544.653.2

Беспрозванная Р., Горончаровская И.В., Евсеев А.К., Царькова Т.Г., Крюков А.Ю., Шабанов А.К.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТА В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Беспрозванная Рона, магистрант 2-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, e-mail: ronabes98@gmail.com

Горончаровская Ирина Владимировна, к.х.н., старший научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

Евсеев Анатолий Константинович, д.х.н., ведущий научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

Царькова Татьяна Григорьевна, к.х.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Крюков Александр Юрьевич, к.х.н., доцент кафедры физической химии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Шабанов Аслан Курбанович, д.м.н., старший научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

Статья посвящена исследованию возможностей определения нитрита в биологических средах амперометрическим методом с помощью композитного электрода на основе многостенных углеродных нанотрубок и полиметиленового голубого. Показано, что у здоровых людей и пациентов с воспалительной реакцией значительно различаются величины токов окисления нитрита в сыворотке крови. Выявлена обратная корреляция между полученными величинами и величинами суммарного содержания метаболитов оксида азота, измеренными спектрофотометрическим методом.

Ключевые слова: амперометрия, нитрит, углеродные нанотрубки, сыворотка крови, полиметиленовый голубой, сепсис

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF NITRITE IN BIOLOGICAL MEDIA

Besprozvannaya R.¹, Goroncharovskaya I.V.², Evseev A.K.², Tsarkova T.G.¹, Kryukov A.Yu.¹, Shabanov A.K.²

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

²N.V. Sklifosovsky Research Institute for Emergency Medicine, Moscow, Russia

The article is devoted to the study of the possibilities of determining nitrite in biological media by the amperometric method using a composite electrode based on multi-walled carbon nanotubes and poly (methylene blue). It has been shown that in healthy persons and patients with an inflammatory reaction, the values of currents of nitrite oxidation in the blood serum differ significantly. An inverse correlation was found between the obtained values and the values of the content of nitric oxide metabolites measured by the spectrophotometric method.

Keywords: amperometry, nitrite, carbon nanotubes, blood serum, polymethylene blue, sepsis

Введение

Оксид азота является важной молекулой в организме, выполняющей регуляторную и сигнальную функции. В частности, оксид азота играет значительную роль в патогенезе воспалительных состояний. Так, известно, что у пациентов в тяжелом состоянии с явлениями синдрома системной воспалительной реакции (сепсисом) увеличивается продуцирование оксида азота, которое приводит к негативным последствиям [1]. Поэтому немаловажным является отслеживание содержания оксида азота в биологических средах при различных патологических состояниях.

В настоящее время существует два пути определения оксида азота – прямое и не прямое определение. К не прямому пути относят определение метаболитов оксида азота, поскольку NO является короткоживущей молекулой. Как правило, на практике для определения метаболитов

оксида азота используется спектрофотометрический метод с использованием реакции Грисса [1, 2]. Недостатком метода является его трудоемкость и длительность. Поэтому продолжает оставаться актуальным разработка альтернативных методов определения метаболитов оксида азота.

Ранее нами были показаны возможности пастового электрода на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), покрытых полиметиленовым голубым (ПМГ) для вольтамперометрического определения нитрита в водных и биологических средах [3]. В плазме крови в присутствии нитрита наблюдали аналогичный пик окисления нитрита, как и в модельных водных растворах, что позволило предположить, что данный композитный электрод пригоден для измерений в биологических средах.

Целью данной работы является исследование возможностей определения нитрита с помощью амперометрического метода в сыворотке крови.

Методика исследования

Суспензию МУНТ для модифицирования рабочего стеклоуглеродного электрода (СУЭ, $d=3$ мм) получали путем ультразвукового диспергирования 50 мг МУНТ (ООО «Глобал СО») в 10 мл 1% раствора додецилсульфата натрия в течение 30 минут. Далее полученную суспензию объемом 1 мкл наносили на предобработанную в растворе 0,5М H_2SO_4 поверхность СУЭ и высушивали на воздухе.

Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата IPC-Pro L (ЗАО «Кронас», Россия) в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (нас.), вспомогательного электрода – сетку из платинированного титана. Электрополимеризацию метиленового голубого проводили из раствора 0,02 М натрий-фосфатного буфера (pH=8), содержащего 2 мМ метиленового голубого и 0,1 М KCl в режиме циклической развертки от -400 до +1200 мВ со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с в течение 30 циклов.

Модельные измерения нитрита проводили в растворе $NaNO_2$ в натрий-фосфатном буфере (pH=7,4) в диапазоне концентраций от $2,5 \cdot 10^{-7}$ М до $1 \cdot 10^{-3}$ М.

В качестве объекта исследования выступали сыворотки крови здоровых людей (N=20) и пациентов с явлениями синдрома системной воспалительной реакции (N=26). Для сравнения были определены величины метаболитов оксида азота (NO_x) в исследуемых сыворотках с помощью стандартного спектрофотометрического метода [4].

Результаты

Вольтамперометрический анализ нитрита натрия в водных средах на композитном электроде СУЭ/МУНТ/ПМГ показал, что анодное окисление протекает с максимумом при потенциале +810 мВ. Для увеличения чувствительности измерений было решено провести амперометрический анализ нитрита (Рис. 1).

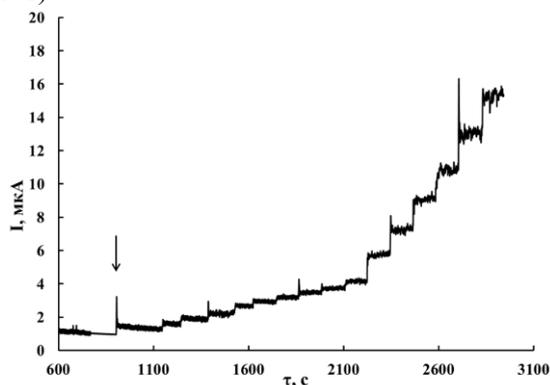


Рис. 1 Хроноамперограмма композитного электрода СУЭ/МУНТ/ПМГ при добавлении различных концентраций нитрита (от 25 мкмоль/л до 1 ммоль/л) в буферный раствор (pH=7,4) при

постоянном перемешивании при потенциале +810 мВ.

Наблюдали отклик тока (при потенциале +810 мВ) при введении раствора нитрита натрия в буферный раствор при постоянном перемешивании. Как можно видеть из Рис. 2, ток окисления увеличивался вместе с каждым последующим введением нитрита натрия в раствор. Линейная зависимость тока окисления от концентрации нитрита была обнаружена в диапазоне концентраций от 25 мкмоль/л. до 1 ммоль/л.

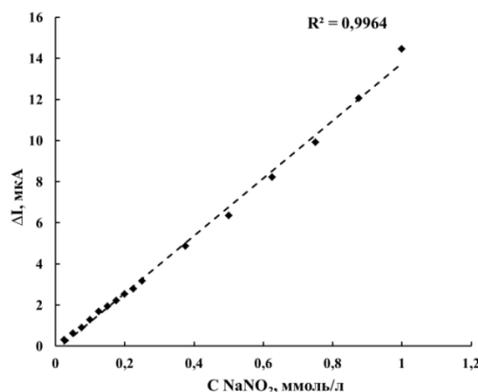


Рис 2. Калибровочная зависимость величины тока при потенциале +810 мВ от концентрации нитрита в сыворотке крови.

Далее были проведены эксперименты по измерению содержания нитрита, как метаболита оксида азота, в биологических образцах. В буферный раствор при постоянном перемешивании и при потенциале +810 мВ вносили сыворотку крови в соотношении 20:1 и фиксировали изменение тока окисления. Было выявлено, что полученные данные значительно отличаются у здоровых людей и у пациентов с воспалительной реакцией (Рис. 3).

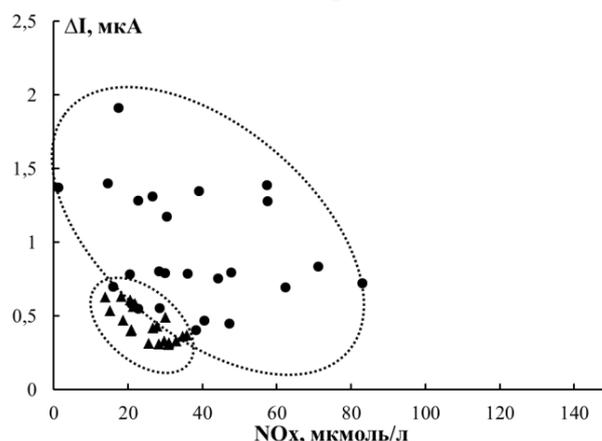


Рис 3. Зависимость величины тока окисления нитрита от содержания в сыворотке крови метаболитов оксида азота: ▲ – доноры, ● – пациенты с сепсисом.

Так, медианное значение тока окисления у здоровых людей составило 0,41 (0,33; 0,55) мкА, в то время как у пациентов с сепсисом 0,79 (0,61; 1,28) мкА. Также была обнаружена обратная зависимость тока окисления нитрита в сыворотке крови от суммарного содержания метаболитов оксида азота NO_x , измеренного спектрофотометрическим

методом. Обратный характер зависимости, вероятно, может быть связан с изменением соотношения в сыворотке крови $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ [5].

Заключение

Показана возможность амперометрического определения содержания нитрита в водных средах и в сыворотке крови с помощью композитного электрода СУЭ/МУНТ/ПМГ. В водных средах обнаружена линейная зависимость величины тока окисления от концентрации нитрита в растворе в диапазоне концентраций от 25 мкмоль/л до 1 ммоль/л ($R^2 = 0,9964$). При исследовании биологических образцов было обнаружено, что у пациентов с воспалительной реакцией величина тока окисления практически вдвое выше, чем у здоровых людей (0,79 мкА против 0,41 мкА). Также выявлена обратная зависимость тока окисления нитрита от суммарного содержания в сыворотке крови метаболитов оксида азота. Таким образом, амперометрический метод может быть использован для оценки содержания нитрита в биологических средах, как одного из метаболитов оксида азота.

Список литературы

1. Голиков П.П. Оксид азота в клинике неотложных заболеваний. Москва: Медпрактика-М, 2004. 179 с.
2. Голиков П.П., Николаева Н.Ю. Метод определения нитрита/нитрата (NO_x) в сыворотке крови // Биомедицинская химия. – 2004. – Т. 5. – С. 79-85.
3. Беспрозванная Р., Царькова Т.Г., Горончаровская И.В., Евсеев А.К., Крюков А.Ю., Шабанов А.К. Электрохимическое окисление нитрита на модифицированном пастовом электроде на основе углеродных нанотрубок // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. XXXIV, № 4. – С. 138-140.
4. Клычникова Е.В., Тазина Е.В., Смирнов С.В., Спиридонова Т.Г., Жиркова Е.А., Борисов В.С., Годков М.А. Взаимосвязь биохимических показателей окислительного стресса, эндогенной интоксикации и регуляции сосудистого тонуса у больных с ожоговой травмой // Анестезиология и реаниматология. – 2015. – Т. 60. - № 1. – С. 45-49.
5. Kawashima H., Inage Y., Ogihara M., Kashiwagi Y., Takekuma K., Hoshika A., Mori T., Watanabe Y. Serum and cerebrospinal fluid nitrite/nitrate levels in patients with rotavirus gastroenteritis induced convulsion // Life Sciences. – 2004. – V.74. – P. 1397-1405.

УДК 541.135

Ворошилин Я.С., Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Голубина Е.Н.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ МОЛИБДЕНОВОГО КАТОДА В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И КАЛЬЦИЯ

Ворошилин Ярослав Сергеевич, студент 3 курса химико-технологического факультета;

Журавлев Владимир Иванович, к.х.н., доцент, декан химико-технологического факультета;

Жиркова Юлия Николаевна, старший преподаватель кафедры «Технология неорганических, керамических, электрохимических производств»;

Голубина Елена Николаевна, д.х.н., профессор кафедры «Фундаментальная химия»;

e-mail: VIZhuralev@nirhtu.ru

Новомосковский институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия

Импульсным гальваностатическим методом исследованы электродные процессы на твердом молибденовом катоде в расплавах на основе хлоридов лития, натрия, калия и кальция при 973К. Выявлены факторы, влияющие на поляризацию катода до начала выделения на нем металла или сплава. Проведена оценка составов металлических осадков на инертном молибденовом катоде. Показано, что в квазиравновесных условиях состав осадка (сплава, металла) постоянен. Концентрационная поляризация в области сплавообразования практически очень мала. Потенциалы электродов с осадком металлов отвечают рассчитанным по термодинамическим данным. Установлено что, до достижения потенциалов выделения чистых металлов - лития, кальция, или сплавов, поляризация молибденового катода сильно выражена и определяется накоплением субионов всех присутствующих в расплаве катионов. Показано, что поляризация молибденового катода не искажена протеканием металлотермических реакций с участием оксидов молибдена в области окислительно-восстановительных потенциалов солевой фазы, имеющий протяженность до двух вольт.

Ключевые слова: щелочные металлы, кальций, хлориды, молибденовый катод, сплавы, потенциал, поляризация, деполяризация, субионы, перезаряд.

POLARIZATION OF THE MOLYBDENUM CATHODE IN MELTS OF ALKALI METAL AND CALCIUM CHLORIDES

Voroshilin Ya.S., Zhyravlev V.I., Zhirkova Yu.N., Golubina E.N

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

Electrode processes on a solid molybdenum cathode in melts based on lithium, sodium, potassium, and calcium chlorides at 973K were investigated by pulsed galvanostatic method. The factors influencing the polarization of the cathode before the separation of a metal or alloy on it are revealed. The compositions of metallic alloys on an inert molybdenum cathode were evaluated. It is shown that at quasi-equilibrium conditions, the composition of the sediment (alloy, metal) is constant. The concentration polarization in the area of alloy formation is practically very small. The potentials of the electrodes with metal sediment correspond to the calculated thermodynamic data. It is established that, before the release potentials of pure metals - lithium, calcium, or alloys are reached, the polarization of the molybdenum cathode is strongly pronounced and the accumulations of subions of all cations present in the melt is determined. It is shown that the polarization of the molybdenum cathode is not distorted by the course of metallothermal reactions involving molybdenum oxides in the region of redox potentials of the salt phase, which has a length of up to two volts.

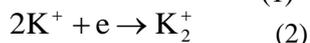
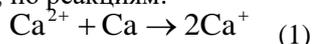
Key words: alkali metals, calcium, chlorides, molybdenum cathode, alloys, potential, polarization, depolarization, subions, recharge.

Изучение процессов выделения лития и других щелочных металлов, а так же сплавов с кальцием из хлоридных расплавов имеет достаточно долгую историю, результаты исследований представлены в ряде работ [1-3]. Процессы получения щелочных или щелочноземельных металлов (кальция) в чистом виде или в виде их сплавов необходимого состава представляют практический и теоретический интерес. Такие металлы и сплавы применяются в качестве раскислителей и модификаторов в черной и цветной металлургии, восстановителей в металлотермических реакциях, для производства современных химических источников тока [4-6]. Для получения щелочных металлов, их бинарных

сплавов, а так же сплавов с кальцием на индифферентном твердом катоде применяются расплавы хлоридов разного состава, включающие LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂. Эти же солевые электролиты во многих случаях используются как «фоновые», обеспечивающие плавкость, растворение других хлоридов (оксидов), проводимость и другие свойства без участия собственных катионов в катодных процессах выделения металлов. В первую очередь это относится к процессам на жидких металлических катодах [5,7,8]. Свойства «фоновых» электролитов связаны с достаточно большими отрицательными значениями стандартных потенциалов систем Na⁺/Na, Ca²⁺/Ca, Li⁺/Li, K⁺/K составляющих -3,330, -3,394, -3,421, -3,538В при T=973 К, соответственно

[7,9]. С другой стороны катионы солевых расплавов, содержащих MCl или $CaCl_2$, могут участвовать в катодных процессах, протекающих на Mo электродах вплоть до начала выделения на них металла (например лития) или выделения сплавов, например $Ca(Na)$ или $Ca(Li)$ [8].

Это связано со свойствами катионов Li^+ , Na^+ , K^+ и Ca^{2+} образовывать субионы при взаимодействии с одноименными металлами, а так же при электролизе, по реакциям:



Солевые электролиты при этом приобретают выраженные восстановительные свойства из-за склонности субионов к диспропорционированию. Оно протекает, например, по реакции (1) в направлении образования Ca в расплаве на фазовых границах с жидким металлом, оксидами катодного металла [10], а также границе солевой расплав-газовая среда [8].

Указанные процессы, а также совместный разряд катионов M^+ и Ca^{2+} на индифферентном молибденовом катоде изучены недостаточно, в том числе с позиций количественных характеристик потенциалов, плотностей тока, составов образующихся сплавов и их прогнозирования. В настоящей работе при анализе катодных процессов выделения металлов использовались данные об их равновесных потенциалах в расплавах и данные о строении соответствующих бинарных металлических систем [6,11]. При 973К в системе $Ca-Li$ образуется жидкий сплав, содержащий 86 мол.% Ca , в системе $Ca-Na$ содержание Ca в жидком сплаве $Ca(Na)$ не превышает 5,5 мол.%. В то же время в система $Ca-K$ при 973К отсутствуют области взаимного растворения кальция и калия как в жидком, так и в твердом состоянии. В системе $K-Na$ наблюдается неограниченное взаимное растворение компонентов в жидкой фазе (973К). Таким образом, очевидно, что из расплавов $KCl-XCaCl_2$ возможно электролитическое выделение только твердого кальция, а из других солевых смесей – образование сплавов определенного состава. Оценка состава сплавов и согласование значений расчетов их потенциалов с потенциалами образовавшихся катодных осадков (металлов или сплавов) является одной из задач данной работы. Другой задачей являлось установление областей и показателей протекания процессов перезаряда катионов щелочных металлов, в том числе совместно с катионами Ca^{2+} в расплавах различного состава. Известно, что величины растворимости этих металлов в расплавах их индивидуальных хлоридов и смесей значительно различаются [4,5,8]. С учетом плавкости солевых систем рассмотрели соотношение измеренных или экстраполированных данных о растворимости металлов при $T=1023K$. Их растворимость (X , мол%) растет в ряду $Li/LiCl$, $(K+Na)/KCl-NaCl$, $Na/NaCl$, $Ca/CaCl_2$, K/KCl и составляет 0,98; 1,2; 1,4; 2,5; 10,5. С уменьшением температуры растворимости всех металлов в

солевых расплавах понижается, например для $Li/LiCl$ при 973 К до 0,78 мол%.

Поляризацию молибденового катода в расплавах хлоридов щелочных металлов ($LiCl$, $NaCl$, KCl) и $CaCl_2$ проводили импульсным гальваностатическим (коммутаторным) методом в интервале катодных плотностей тока от 10^{-4} до 2 A/cm^2 при 973К. Катодом служил полированный молибденовый стержень площадью 5 cm^2 . Соли для опытов подвергались переплавке, продувке сухим HCl (2 часа), выдержке под вакуумом с последующим заполнением объема трехэлектродной измерительной высокотемпературной ячейки [8] очищенным аргоном. Расплавы помещались в тигле из оксидно-бериллиевой керамики. Графитовый анод располагали за асбестовой диафрагмой для предотвращения попадания растворенного хлора в катодное пространство. Температуру расплава поддерживали с точностью $\pm 3K$. Потенциалы катода измеряли относительно хлорного электрода сравнения (ХЭС) с помощью высокоомного вольтметра через 10^{-3} с после отключения очередного импульса поляризующего тока. Время импульсов тока и пауз составляло по 15 с. С учетом известных представлений о диффузионной кинетике катодных процессов в галогенидных расплавах [5,7] за время импульса устанавливается стационарный режим диффузии катионов к электроду. Получаемая зависимость величин потенциалов E, V от значений I_{gk} (A/cm^2) во всем диапазоне измерений отражает потенциалы систем, которые описываются как квазиравновесные при использовании в уравнении Нернста значений поверхностных активностей потенциалопределяющих компонентов. На этом основании и с учетом условий совместного разряда катионов двух металлов, например M^+ и Ca^{2+} на индифферентном катоде, справедливо соотношение

$$E_{Ca^{2+}/Ca(M)}^{P*} - \frac{RT}{2F} \ln X_{Ca} = E_{M^+/M(Ca)}^{P*} - \frac{RT}{F} \ln X_M \quad (3)$$

Предложено выражение для расчета константы избирательности индифферентного катода при совместном осаждении двух металлов ($K_{Ca/M}$). С учетом природы осаждаемых металлов, строения диаграмм состояния образующихся сплавов [6,11] и значений относительных электроотрицательностей по Полингу есть основания рассматривать такие сплавы как идеальные [7]. В этом случае, с учетом состава бинарного сплава

$$X_M = 1 - X_{Ca} \quad (4)$$

предлагается выражение для расчета состава жидкого бинарного сплава вида

$$K_{Ca/M} = \frac{\sqrt{X_{Ca}}}{1 - X_{Ca}} = \exp \left[\frac{F \cdot (E_{Ca^{2+}/Ca(M)}^{P*} - E_{M^+/M(Ca)}^{P*})}{RT} \right] \quad (5)$$

По рассчитанным значениям величин $E_{Ca^{2+}/Ca(M)}^{P*}$, $E_{M^+/M(Ca)}^{P*}$, $E_{M^+/M(M')}^P$ оценены составы жидких сплавов, которые могут образоваться при совместном разряде Li^+ и Ca^{2+} , K^+ и Na^+ , Na^+ и Ca^{2+} .

По результатам измерений катодной поляризации молибденового электрода в расплавах LiCl, 0,5 NaCl-0,5KCl, LiCl-0,2CaCl₂, (Na-K)Cl-0,26CaCl₂, KCl-0,26CaCl₂, KCl-0,74CaCl₂ при T=973K строились зависимости в координатах lg i_k – E.

Типичные катодные поляризационные кривые (КПК) молибденового электрода в расплавах хлоридов щелочных металлов (а), и кальциесодержащих расплавов(б) приведены на рисунке 1.

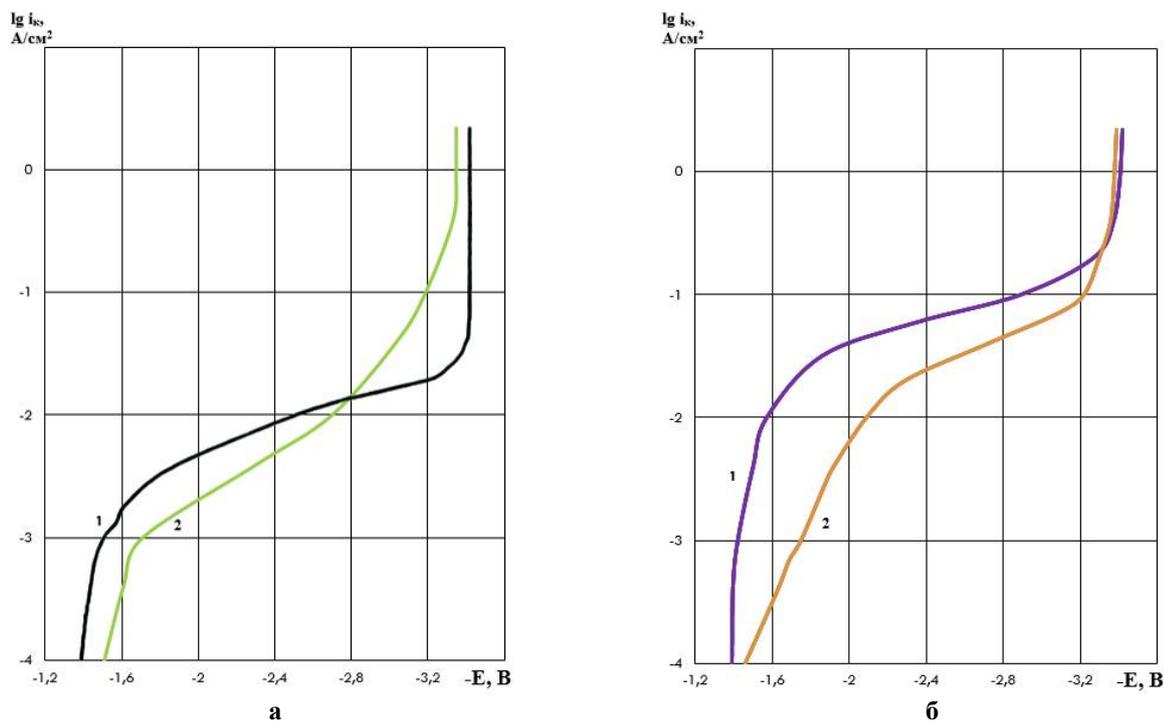


Рис 1. Поляризация молибденового катода при T=973K в расплавах а) LiCl - (1) и (K-Na)Cl - (2) б) KCl-0,74CaCl₂ - (1) и (Na-K)Cl-0,26CaCl₂ - (2).

Видно что на всех КПК для молибденового катода в интервале i_k от 10⁻⁴ до 2 А/см² наблюдается три характерных участка изменения потенциала при возрастании плотности тока. Первый участок от стационарных потенциалов (-E_{стац}, В) до величин i_k порядка 10⁻³ А/см² отвечает осаждению на катоде ионов молибдена, перешедших в расплав в процессе коррозии. Стационарные потенциалы молибдена зависят от природы катионов в расплавах и увеличиваются от LiCl к расплаву (Na-K)Cl-0,26 CaCl₂. Видно, что коррозия молибдена в указанных расплавах незначительна, о чем свидетельствуют малые величины i_{корр}. При плотностях тока i_k > i_{корр}, например, > 10⁻³ А/см², на всех поляризационных кривых наблюдается значительная поляризация катода, вплоть до участков стабилизации потенциала катода. Эти участки при высоких плотностях тока соответствуют выделению металлов, например лития, кривая 1 или сплава калий-натрий, кривая 2, рис(а). На кривых 1 и 2 рис (б) приведены КПК с осаждением твердого кальция и с возможным осаждением сплавов из натрия, калия, кальция.

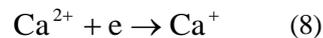
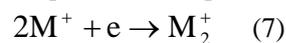
Катодная поляризация в расплавах MCl и их смесей, например (K-Na)Cl_э в интервале от i_{корр} (E_{стац}) до E выделения, близкого к E_{M⁺/M}^p, E_{Ca²⁺/Ca(M)}^p, E_{Ca²⁺/Ca}^p характеризуется плавным ростом потенциала катода - E_Kⁱ. Величина

E_Kⁱ описывается уравнением Нернста, как окислительно-восстановительный потенциал солевого расплава

$$E_K^i = E_{M^+/M_2^+}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a'_{M^+}}{a'_{M_2^+}}, \quad (6)$$

где a'_{M^+} и a'_{M_2^+} -поверхностные активности катионов и субионов, соответственно.

Процессы образования субионов M₂⁺или Ca⁺, при электролизе, протекают по реакциям



Максимальное содержание субионов в расплавах устанавливается при достижении потенциала E_{M⁺/M}^p, т.е при начале выделения металла или сплава. При этом количество электричества, затрачиваемого на перезаряд, должно зависеть от величины растворимости металлов в соответствующих расплавах. В присутствии CaCl₂ в области окислительно-восстановительного потенциала для системы Ca²⁺/Ca⁺ поляризация меньше чем для системы M⁺/M₂⁺, что видно из сравнения КПК 1(а) и 2(б) на рисунке.

Основные количественные характеристики катодных поляризационных кривых приведены в таблице.

Таблица. Показатели поляризации молибденового катода в хлоридных расплавах при 973К.

Расплав MCl, MCl-X CaCl, мол. доли	-E _{стац.} , В	i _{корр.} , mA/cm ²	i _{ост.} , mA/cm ²	-E _{выдел.} , В	-E _{M⁺/M} ^P ; -E _{Ca²⁺/Ca} ^P , В	Расчетный состав сплава, мол.доли
1. LiCl	1,365	0,6	45	3,422	3,421	Li-1
2. 0,5 NaCl-0,5 KCl	1,490	0,7	150	3,380	3,388; 3,598	Na 0,92-0,08 K
3. LiCl-0,2 CaCl ₂	1,390	0,6	80	3,395	3,440; 3,466	Ca 0,28-Li 0,72
4. (Na-K)Cl-0,26 CaCl ₂	1,500	0,8	100-400	3,360	3,413; 3,623; 3,484	Ca 0,075 - Na 0,925
5. KCl-0,26 CaCl ₂	1,495	0,7	400	3,470	3,563; 3,490	Ca _{тв.} -1-(K)
6. KCl-0,74 CaCl ₂	1,370	1,5	200	3,410	3,651; 3,412	Ca _{тв.} -1-(K)

* - содержание Ca в сплаве Ca(Na)-0,05 мол.дол. согласно диаграмме состояния системы Na-Ca

Сравнение данных, приведенных в таблице, показывает, что величины потенциалов, наблюдаемых в области выделения жидкого лития из LiCl или твердого кальция из KCl-CaCl₂, а также потенциалы сплавов удовлетворительно согласуются с данными равновесных потенциалов металлов, а также сплава с учетом величин деполяризации ($\Delta E_{\text{дип}}$). Ее величину, например, для кальция рассчитывали по формуле

$$\Delta E_{\text{дип}} = -\frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Ca}(M)} \quad (9)$$

Принимали, что $a_{\text{Ca}(M)} = x_{\text{Ca}(M)}$. При этом закономерно, что при образовании сплавов их потенциалы образования положительнее, чем равновесные потенциалы компонентов сплавов. Кроме того, значение потенциалов удовлетворительно согласуются с расчетами их составов по уравнение (5). Видно, что потенциалы выделения чистых кальция и лития из расплавов 1 и 6 (таблица) хорошо согласуются с расчетными значениями, так же согласуются и потенциалы выделения сплавов. Следует отметить, что при отсутствии концентрационной поляризации составы выделяющихся сплавов, согласно выражению (5), должны иметь постоянный состав. Это подтверждается, например, ходом поляризационных кривых в расплавах (0,5 NaCl-0,5 KCl) и (LiCl-0,2 CaCl₂), так как в достаточно концентрированных исследуемых расплавах до плотности тока 2A/cm² концентрационная поляризация незначительна. Показано, что интервал протекания процесса перезаряда катионов щелочных металлов и кальция на молибденовом катоде составляет до 2 В, а плотности тока от 10⁻³ до 4·10⁻¹ A/cm², что намного больше [9,12], чем на жидкометаллических катодах.

*Работа поддержана грантом
Правительства Тульской области в сфере науки и
техники ДС/265 от 26.10.2021 г.*

Список литературы

1. Шамрай Ф.И. Литий и его сплавы.- М.: Издательство АН СССР. 1952. - 284 с.
2. Кулифеев В.К., Миклушевский В.В., Ватулин П.И. Литий. – М.: МИСИС. 2006. - 240 с.

3. Васильев А.С., Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Голубина Е.Н. Процессы в твердом и жидких катодах в расплавах на основе хлорида лития // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 4. С.130-134.

4. Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И. Применение лития, его сплавов и соединений в химических источниках тока // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2016. Т.238. №1. С.65-79.

5. Журавлев В.И., Волкович А.В., Ничков И.Ф., Виноградов А.М., Электродные процессы на окисленных цинковом и молибденовом катодах в хлоридных расплавах // Известия вузов. Цветная металлургия. 1982. №1. С. 54-57.

6. Зайков Ю.П., Шуруп Н.И., Суздальцев В.В. Высокотемпературная электрохимия кальция.- Екатеринбург: РИО УрО РАН. 2013. -200 с.

7. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. – М.: Наука. 1973. – 247 с.

8. Волкович А.В., Журавлев В.И. Электрохимия кальция, стронция, бария. Галогенидные расплавы. – Новомосковск: ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И.Менделеева, Новомосковский институт (филиал). 2017.-285 с.

9. Лебедев. В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. – Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение. 1993. – 232 с.

10. Диаграммы состояния металлических систем: Справочник в 3-х томах / Под общей ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.

11. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Демидов А.И. Электрохимия свинца в ионных расплавах. – СПб: Химия. 1994. – 152 с.

12. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов: Справочник. –М.: Металлургия. 1986. -248 с.

УДК 543.552: 577.182.76

Липовая А.С., Евсеев А.К., Горончаровская И.В., Царькова Т.Г., Шабанов А.К.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИКАЦИНА В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Липовая Анастасия Сергеевна, магистрант 2-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, e-mail: natali.lipovaja2012@yandex.ru

Евсеев Анатолий Константинович, д.х.н., ведущий научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

Горончаровская Ирина Владимировна, к.х.н., старший научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

Царькова Татьяна Григорьевна, к.х.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Шабанов Аслан Курбанович, д.м.н., старший научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

Статья посвящена исследованию возможностей определения амикацина в биологических средах с помощью электрохимического метода с использованием медиатора п-бензохинона. Показано, что предлагаемый метод позволяет проводить определение амикацина в широком диапазоне концентраций ($1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-5}$ М). Данный метод может быть использован в качестве альтернативы более дорогостоящим методам при проведении экспресс-анализов.

Ключевые слова: амикацин, циклическая вольтамперометрия, медиатор, антибиотик

ELECTROCHEMICAL METHOD OF AMIKACIN DETERMINATION IN BIOLOGICAL MEDIA

Lipovaya A.S.¹, Evseev A.K.², Goroncharovskaya I.V.², Tsarkova T.G.¹, Shabanov A.K.²¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia²N.V. Sklifosovsky Research Institute for Emergency Medicine, Moscow, Russia

This article is devoted to the investigation of an opportunity of amikacin determination in biological media by electrochemical method using p-benzoquinone as mediator. It is shown the proposed method allows to determinate the amikacin in a wide range of concentrations ($1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-5}$ M). This method can be used as an alternative to more expensive methods for express-analysis.

Keywords: amikacin, cyclic voltammetry, mediator, antibiotic

Введение

Рациональная антибактериальная терапия предусматривает адекватный мониторинг за концентрацией препарата в организме. Падение содержания ниже допустимой границы приводит к снижению эффективности антибактериальной терапии, а превышение определенного уровня может привести к развитию нежелательных явлений связанных с токсичностью современных антибактериальных препаратов.

В связи с этим весьма актуальным является разработка методов количественного и качественного определения антибиотиков, как в коммерческих продуктах, так и биологических образцах.

Важной группой антибиотиков, используемых при лечении бактериальных инфекций, вызываемых преимущественно грамотрицательными микроорганизмами, являются аминогликозиды, одним из которых является амикацин (рис. 1). Для определения амикацина, как правило, используют такие трудоемкие методы как ВЭЖХ и спектрофотометрию [1]. Известные

электрохимические методики определения амикацина пока также являются достаточно сложными либо из-за необходимости использования модифицированных электродов, либо из-за многостадийной пробоподготовки [2-5]. Ранее нами был предложен вольтамперометрический метод определения амикацина в водных средах с использованием с использованием п-бензохинона в качестве медиатора [6].

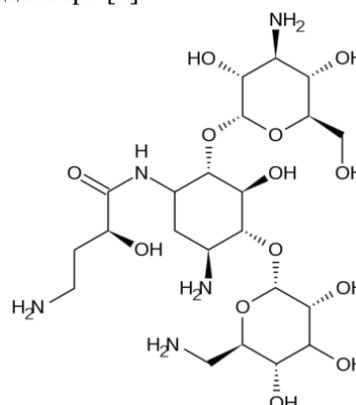


Рис. 1 Структурная формула амикацина.

Целью данной работы являлось исследование возможностей определения амикацина в биологических средах с помощью электрохимического метода с использованием медиатора п-бензохинона.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовали сыворотку крови практически здоровых людей добровольцев, в которую добавляли растворы амикацина, приготовленные на основе амикацина сульфата, с целью получения требуемой концентрации антибиотика в сыворотке – $1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-5}$ М. В качестве фонового раствора электролита использовали 0,15 М NaCl. В качестве медиатора использовали $5 \cdot 10^{-2}$ М раствор п-бензохинона (Лабтех, ч). Перед проведением измерения сыворотку крови с амикацином смешивали с раствором п-бензохинона и фоновым раствором 0,15 М NaCl в соотношении 1:1:1, выдерживали 15 минут и проводили электрохимический анализ.

Определение амикацина проводили с использованием потенциостата IPC Pro-L (ЗАО «Кронас», Россия) в режиме циклической развертки потенциала в диапазоне $-600 \div 1000$ мВ со скоростью 25 мВ/с. В работе использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку, где в качестве рабочего электрода использовали платиновый микроэлектрод, электрода сравнения – насыщенный Ag/AgCl электрод, вспомогательного электрода – сетку из платинированного титана.

Результаты и обсуждение

При анализе взаимодействия водных растворов амикацина с п-бензохиноном на вольтамперограммах наблюдали снижение пиков восстановления при потенциале -200 мВ и окисления при потенциале -50 мВ, относящихся к переходу п-бензохинон \leftrightarrow гидрохинон, и появление дополнительного пика при потенциале $+325$ мВ, предположительно связанного с протеканием процесса окисления продукта взаимодействия амикацина и п-бензохинона [6].

При переходе от водных растворов к биологическим средам был обнаружен ряд особенностей. Во-первых, на вольтамерограммах для сыворотки с амикацином и п-бензохиноном не наблюдался пик окисления при $+325$ мВ. Во-вторых, появились пики окисления при $+550$ мВ и пик восстановления при $+70$ мВ (рис. 2). Данное явление может быть связано с тем, что на фоне появления новых пиков, относящихся к сыворотке крови, величина пика окисления продукта взаимодействия амикацина и п-бензохинона при $+325$ мВ слишком мала, что делает определение концентрации амикацина при данной величине потенциала невозможной.

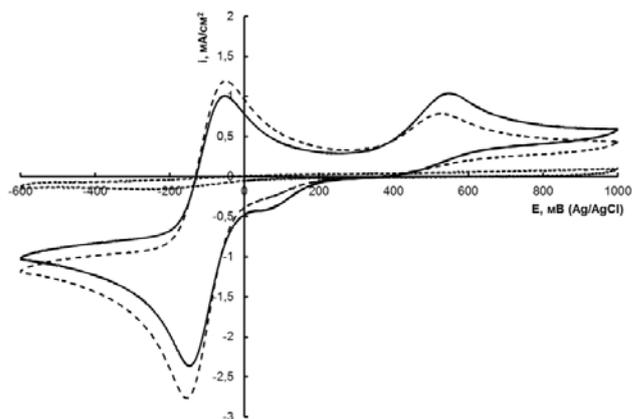


Рис. 2 Вольтамперограммы на платиновом электроде в растворе: \cdots - сыворотка с амикацином $1 \cdot 10^{-3}$ М, $\cdots\cdots$ - сыворотка с п-бензохиноном; — - сыворотка с амикацином $1 \cdot 10^{-3}$ М и п-бензохиноном.

Несмотря на это, при исследовании сыворотки с различным содержанием амикацина было обнаружено, что при увеличении его концентрации наблюдается снижение пиков восстановления при потенциале -200 мВ и окисления при потенциале -100 мВ и рост пиков окисления при $+550$ мВ и восстановления при $+70$ мВ (рис. 3).

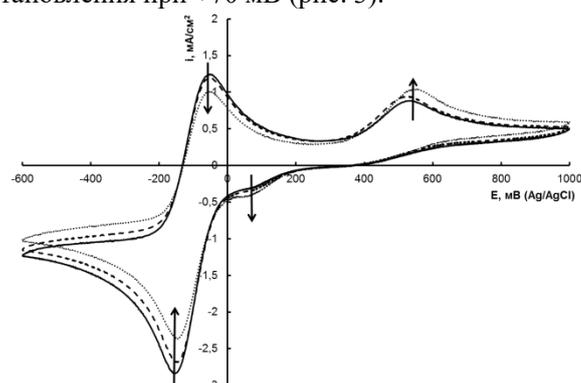


Рис. 3 Вольтамперограммы на платиновом электроде в смеси п-бензохинона и сыворотки крови с амикацином с концентрацией: — $1 \cdot 10^{-3}$ М; $\cdots\cdots$ $1 \cdot 10^{-4}$ М; \cdots $1 \cdot 10^{-5}$ М.

При анализе вольтамперограмм, полученных в растворах с различной концентрацией амикацина ($1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-5}$ М), было отмечено, что наилучшее значение величины достоверности аппроксимации ($R^2 = 0,9838$) были получены для калибровочной зависимости тока от концентрации для пика окисления при потенциале -50 мВ (Рис. 4).

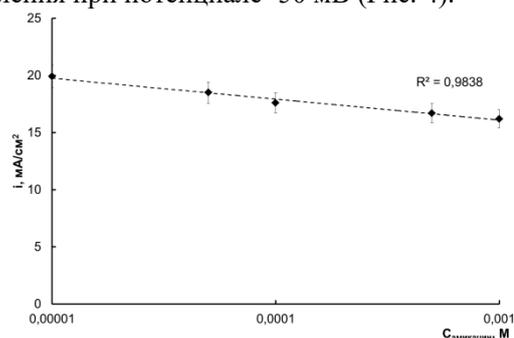


Рис. 4. Калибровочная зависимость величины пика тока при потенциале -50 мВ от концентрации амикацина в сыворотке крови.

Заключение

Была показана возможность определения амикацина в биологических средах с помощью электрохимической методики с применением п-бензохинона в качестве медиатора. В широком диапазоне концентраций ($1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ М) наблюдается зависимость величины тока от концентрации амикацина в сыворотке крови с высокой величиной достоверности аппроксимации ($R^2 = 0,9838$).

Список литературы

1. Usmani M., Ahmed S., Sheraz M., Ahmad I. Analytical Methods for the Determination of Amikacin in Pharmaceutical Preparations and Biological Fluids: A Review // Iranian Journal of Analytical Chemistry. – 2018. – Vol. 5, No. 2. – P. 39-55.
2. Xu J.-Z., Zhu J.-J., Wang H., Chen H.-Y. Nano-Sized Copper Oxide Modified Carbon Paste Electrodes as an Amperometric Sensor for Amikacin // Analytical Letters. – 2003. – Vol. 36, No. 13. – P. 2723-2733.
3. Norouzi P., Bidhendi G.N., Ganjali M.R., Sepehri A., Ghorbani M. Sub-Second Accumulation and Stripping for Pico-Level Monitoring of Amikacin Sulphate by Fast Fourier Transform Cyclic Voltammetry at a Gold Microelectrode in Flow-Injection Systems // Microchimica Acta. – 2005. – Vol. 152, No. 1-2. – P. 123–129.
4. Xue-Liang W.A. Linear sweep polarographic determination of amikacin with amaranth as electrochemical probe // Chinese Journal of Analysis Laboratory. – 2006. – Vol. 6. – P. 43–45.
5. Wang X.L., Z.Y. Yu, Jiao K. Voltammetric studies on the interaction of amikacin with methyl blue and its analytical application // Chinese Chemical Letters. – 2007. – Vol. 18, No. 1. – P. 94-96.
6. Липовая А.С., Царькова Т.Г., Евсеев А.К., Горончаровская И.В., Шабанов А.К., Кондратьева Е.С. Определение амикацина с помощью циклической вольтамперометрии // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. XXXIV, № 4. – С. 144-146.

УДК 621.357

Ньеин Чан Мое, Абакумов М.В., Исаев М.К., Колесников А.В.

ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ДОБАВОК НА МОРФОЛОГИЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДИОКСИДА СВИНЦА

Ньеин Чан Мое, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов¹, chanmoe12693@gmail.com.Абакумов М.В., аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, ведущий инженер¹.Исаев М.К., заведующий лабораторией кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов¹.Колесников А.В., к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии¹.¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Российская Федерация, Москва.

В данной статье представлено исследование процесса электроосаждения покрытия диоксида свинца из щелочного плюмбитного электролита на свинцовую подложку с введением различных композиционных добавок (TiO₂, Y₂O₃) и смачивающей добавки этиленгликоля. В статье приведены результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), по которым сделаны выводы о влиянии вводимых добавок на морфологию получаемого диоксида свинца. Приведены оптимальные условия получения покрытий диоксида свинца из щелочных электролитов: значения плотности тока, температуры, времени проведения электролиза и др.

Ключевые слова: электрохимический диоксид свинца, условия электроосаждения, структура покрытия, композиционные добавки.

EFFECT OF COMPOSITE ADDITIVES ON THE MORPHOLOGY OF ELECTROCHEMICAL LEAD DIOXIDE

Nyein Ch. M., Abakumov M. V., Isaev M. K., Kolesnikov A. V.

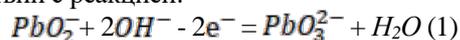
¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Russian Federation, 125047 Moscow, Miuskaya sq. 9.

This article presents a study of the process of electrodeposition of a lead dioxide coating from an alkaline plumb electrolyte onto a lead substrate with the introduction of various composite additives (TiO₂, Y₂O₃) and an ethylene glycol wetting additive. The article presents the results of scanning electron microscopy (SEM), according to which conclusions are drawn about the effect of the introduced additives on the morphology of the resulting lead dioxide. Optimal conditions for obtaining lead dioxide coatings from alkaline electrolytes are given: values of current density, temperature, time of electrolysis, etc.

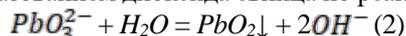
Key words: electrochemical lead dioxide, electrodeposition conditions, coating structure, composite additives.

Введение

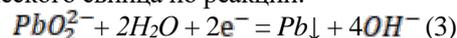
В настоящее время электроосаждение стабильных слоев диоксида свинца на инертных подложках (свинцовая пластина, титан, алюминий и т.д.) вновь вызывает интерес в качестве анодного материала в электрохимических процессах. Причины такого интереса понятны. Покрытия из диоксида свинца имеют низкую стоимость по сравнению с покрытиями на основе драгоценных металлов, высокую электропроводность (сравнимую с металлами), а также высокое перенапряжение кислорода и хорошую стабильность в контролируемых условиях, что позволяет применять их в новых процессах [1]. Хорошо известно, что кристаллическая структура нанесенного PbO₂ зависит от pH гальванического раствора: α-PbO₂ получают в щелочной среде, β-PbO₂ – в кислотной среде. α-PbO₂ имеет более компактную структуру, чем β-PbO₂, что приводит к лучшему контакту между частицами. Более компактная конструкция делает α-PbO₂ более трудным для разряда по сравнению с β-PbO₂ [2-16]. В щелочных растворах электросинтез плюмбат-анионов происходит в соответствии с реакцией:



Образовавшиеся плюмбат-анионы разлагаются на аноде с образованием диоксида свинца по реакции:



Одновременно на катоде происходит выделение металлического свинца по реакции:



Однако растворы для получения таких покрытий нестабильны при электролизе. После прохождения 4-7 А·ч/дм³ электричества через щелочные электролиты из раствора начинается выделение донных отложений кирпично-красного цвета, резко ухудшающих качество оксидного покрытия [3].

Методика проведения эксперимента

В качестве основы для получения анодного покрытия в эксперименте был использован свинец. В качестве катода использовалась никелевая пластина. Перед нанесением покрытия производилась предварительная подготовка основы к нанесению покрытия. На первом этапе основу обезжиривали и промывали дистиллированной водой (ГОСТ 6709-72). После обезжиривания нерабочую поверхность основы покрывали лаком. На следующем этапе подготовки свинцовых заготовок производили их травление в растворе азотной кислоты (1:4) в течение 30 секунд. Поверхность свинца после травления получалась равномерная, светло-серого цвета. После травления заготовки тщательно промывались дистиллированной водой.

Электроосаждение производили из щелочного плюмбитного электролита следующего состава:

Pb – 0,2 н., NaOH – 1 н., $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $i = 3\text{ A/дм}^2$. Анод – свинцовая пластина или пластина из нержавеющей стали толщиной 2 мм с рабочей площадью поверхности 9 см^2 . Катод – никелевая пластина (9 см^2). Раствор электролита готовили из свежесозданного осадка $\text{Pb}(\text{OH})_2$, полученного из эквивалентных количеств NaOH и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Полученный осадок декантировали 3 раза дистиллированной водой для отделения нитрат ионов [7].

Результаты исследования и их обсуждение

Для экономической оценки процесса электролиза вводится такое понятие, как выход по току на получение единицы продукции. Выход по току можно определить, как отношение массы вещества, полученной в данных условиях электролиза ($m_{\text{практ.}}$), к массе вещества, теоретически вычисленной на основании закона Фарадея ($m_{\text{теор.}}$). Величина выхода по току есть не что иное, как коэффициент «использования тока». Его принято выражать в процентах [7].

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} 100\% \quad (4)$$

В данной работе проведено исследование влияния различных добавок на свойства покрытия из диоксида свинца. Экспериментальные данные приведены в табл. 1 и рис. 1 при плотности тока 3 A/дм^2 .

Из табл. 1 видно, что при добавлении оксида иттрия выход по току не отличается от электроосаждения без добавок. Самый высокий выход по току достигается при добавлении оксида титана ($0,5\text{ г/л}$) и этиленгликоля ($0,5\text{ мл/л}$).

Далее обсуждены СЭМ-изображения полученных электродов в щелочном плюмбитном электролите при плотности 3 A/дм^2 с введением различных добавок.

На рис. 1 представлены SEM-изображения осажденного $\alpha\text{-PbO}_2$ на свинце, полученные из щелочного электролита, содержащего 1 N NaOH и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ до насыщения с введением различных добавок. Осаждение производилось при плотности тока 3 A/дм^2 , при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. На (рис. 1, а) показана поверхность нанесенного слоя PbO_2 без введения добавок, на (рис. 1, б) с этиленгликолем (1 мл/л), на (рис. 1, в) с TiO_2 ($0,5\text{ г/л}$) и на (рис. 1, г) с Y_2O_3 ($0,5\text{ г/л}$) соответственно.

Табл. 1 – Экспериментальные данные по получению покрытия диоксида свинца с введением добавок

Наименование показателя	Плюмбитный элетролит (Pb – 0,2 н., NaOH – 1 н, PbO – до насыщения)			
	Без добавок	Этиленгликоль (1 мл/л)	TiO_2 (1 г/л)	Y_2O_3 (1 г/л)
Анодная плотность тока, A/дм^2	3	3	3	3
Температура электролиза, К	333	333	333	333
Масса осажденного металла	0,4	0,63	0,80	0,42
Выход по току (%)	27	42	53	28

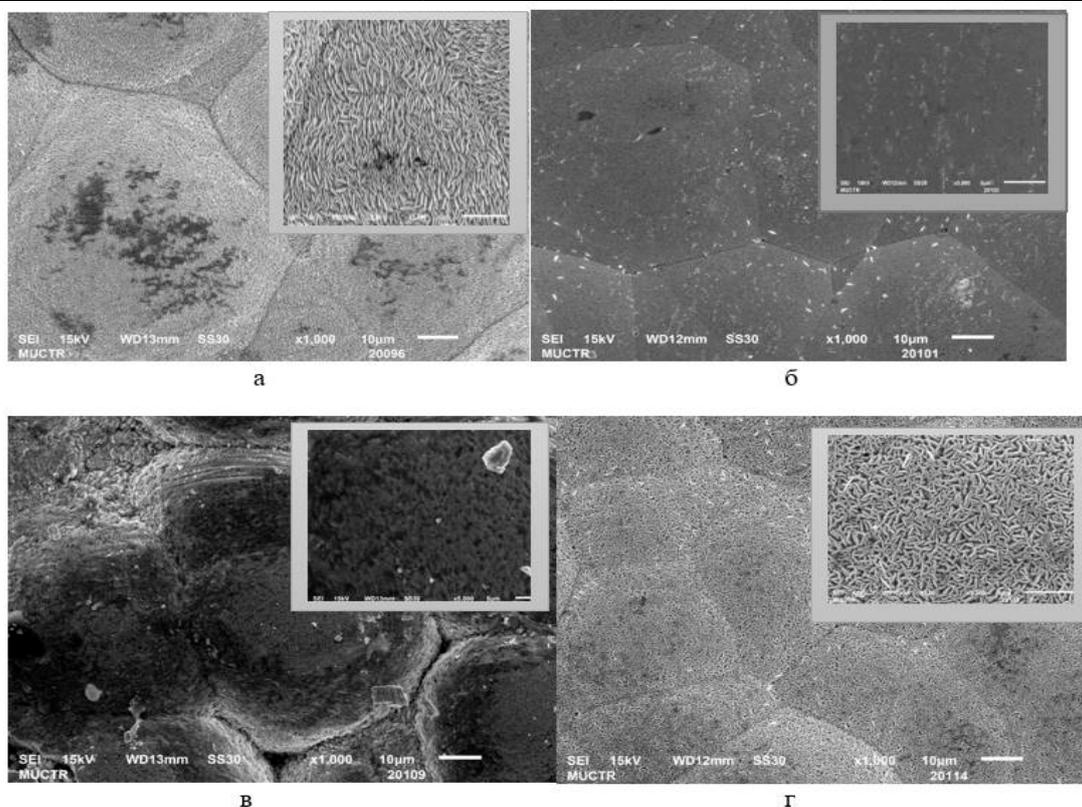


Рис. 1 – SEM-изображения $\alpha\text{-PbO}_2$, полученного электрохимическим методом на свинце из щелочного электролита 1 N NaOH и насыщенного $\text{Pb}(\text{OH})_2$ при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$: а – без добавки, б – с добавкой этиленгликоля (1 мл/л), в – с добавкой TiO_2 ($0,5\text{ г/л}$), г – с добавкой Y_2O_3 ($0,5\text{ г/л}$)

Покрытие, полученное без введения добавок (рис. 1, а) и с введением оксида иттрия (рис. 1, з), имеют сходную структуру, что говорит о том, что оксид иттрия не изменяет структуру покрытия, а, следовательно, не сильно влияет на его свойства. В этом случае поверхность покрытия из диоксида свинца состоит из стержнеобразных зёрен и имеет пятиугольную повторяющуюся структуру. Такая волокнистая структура имеет случайную ориентацию и высокую пористость. Таким образом, можно сделать вывод о том, что такой тип покрытия будет малостойким в электрохимических процессах, так как имеет зернистую структуру и многочисленные изломы в ней, которые можно видеть при более высоком разрешении изображений.

Отмечается, что при введении в электролит этиленгликоля (рис. 1, б) покрытие получается более гладким и практически беспористым с мелкозернистой структурой. Такая структура, по-видимому, должна улучшить стойкость покрытия в электрохимических процессах, поскольку покрытие получается с малым количеством пор.

На (рис. 1, в) показано покрытие диоксида свинца с добавкой диоксида титана. В этом случае происходит изменение морфологии покрытия. Покрытие становится крупнопористым с плотным прилеганием друг другу пор диоксида титана, что, вероятно, будет придавать покрытию дополнительную прочность. Однако, и в этом случае, на изображениях можно видеть многочисленные изломы, что является отрицательным фактором, влияющим на стойкость покрытия.

Выводы

Проведённые экспериментальные исследования по изучению влияния вводимых добавок (TiO_2 , Y_2O_3 и этиленгликоля) показали, что в большинстве случаев они изменяют структуру осаждаемого слоя, тем самым придавая покрытию дополнительные свойства. Такое покрытие представляет собой матрицу из диоксида свинца, в которую внедрён вентильный металл. Из SEM-изображений видно, что структура покрытия, полученного из электролита с введением в него Y_2O_3 , практически не изменяет свою структуру. Также можно отметить, что во всех случаях в структуре осадка наблюдаются внутренние многочисленные микротрещины в покрытии, что свидетельствует о внутреннем напряжении в самом покрытии. Такие микротрещины негативно будут сказываться на стойкости диоксида свинца в качестве анода, особенно при повышенных анодных плотностях тока из-за разрыхления поверхности выделяющимся кислородом на аноде и быстром разрушении покрытия. Поэтому внутреннее напряжение при электроосаждении диоксида свинца необходимо уменьшать. Добавка этиленгликоля не относится к композиционным добавкам. Её введение делает покрытие более равномерным, блестящим. Однако, при повышенном содержании такой добавки в растворе электролита покрытия становятся достаточно хрупким и легко отслаивается от основы.

Из проведённого исследования можно сделать вывод, что, вводя различные добавки в покрытие из диоксида свинца и изменяя условия электрохимического осаждения покрытия, можно получить ненапряжённые стойкие покрытия с заданными свойствами.

Список литературы

- Xiaohong Li., Derek Pletcherb., Frank C. Walsh. Electrodeposited lead dioxide coatings//Chem Soc Rev. – 2011.- № 40. – pp. 3879-3894.
- Михайленко В.Г., Антонов А.В. Исследование процесса электроосаждения диоксида свинца из щелочных электролитов//Гальванотехника и обработка поверхности. – 2014. – № 2. – с. 29-35.
- Кныш В. А., Лукьяненко Т. В., Демченко П. Ю., Гладышевский Р. Е., Величенко А. Б. Состав и физико-химические свойства композиционных материалов $\text{PbO}_2 - \text{TiO}_2$, полученных из коллоидных электролитов//Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2018. – № 6. – с. 572-581.
- Vinokurov E.G. Thermodynamic Probability Model of Ligand Selection in Solutions Designed for Electrodeposition of Alloys and Multivalent Metals//Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces – 2010. – № 5. – pp. 615-619.
- Kuznetsov V. V., Vinokurov E. G. and Kudryavtsev V. N. Effect of Hydrodynamic Electrolysis Conditions on the Kinetics of Cathodic Processes in Chromium (III) Sulfate Electrolytes//Russian Journal of Electrochemistry – 2010 – № 7. – pp. 756-760.
- Kolesnikov A.V., Pyae Aung, Davydkova T.V., Kolesnikov V.A. Establishment of regularities of electroflotation extraction of non-ferrous metal (Cu, Ni, Zn, Co, Fe) hydroxides from wastewater of various compositions in the presence of industrial surfactants// Non-ferrous Metals. – 2021. – pp. 3-9.
- Э. А. Джафаров. Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца. – Баку. – 1967. – 102 с.
- Casellato U., Cattarin S., Musiani M.// Electrochimica Acta.2003. V. 48. – № 10. – pp. 3991–3998.
- Cattarin S., Musiani M. // Electrochimica Acta. – 2006. – V. 52. – № 4. – pp. 1339–1348.
- Cattarin S., Frateur I., Guerriero P. et al.// Electrochimica Acta. – 2000. – V. 45. – № 9. – pp. 2279–2288.
- Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V. et al.//Materials Chem.and Physics. – 2012. – V. 131 – pp. 686–693.
- Velichenko A., Knysh V., Luk'yanenko T. et al.//Chem. Chem. Technology. 2012. – V. 6. – pp. 123–133.
- Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V. et al.//Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2009. – V. 45. – № 3. – pp. 327–332.
- Amadelli R., Samiolo L., Velichenko A.B. et al.//Electrochimica Acta.2009. V. 54(22). – pp. 5239–5245.
- Velichenko A.B., Amadelli R., Knysh V.A. et al.//Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2009. – V. 632. – pp. – 192– 196.
- Pletcher Derek, Zhou Hantao, Kear Gareth et al.//Journal of Power Sources. – 2008. – V. 180. – pp. 630–634.

УДК 66.081.32

Похвалитова А.А., Гайдукова А.М., Стоянова А.Д.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Похвалитова Анастасия Александровна – магистр 1-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; nastena.pokhvalitova@mail.ru.

Гайдукова Анастасия Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Стоянова Алёна Дмитриевна - кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В работе проведены исследования электрохимической обработки порошкового углеродного сорбента марки «ОУ-А» в растворе NaCl при различных значениях плотности тока с целью повышения сорбционной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов на примере Fe³⁺. Проанализированы ИК-спектры поверхности образцов угля после электрохимической модификации при соответствующих значениях силы тока. Показана зависимость степени извлечения исследуемого металла от плотности тока после сорбционной и фильтрационной очистки водного раствора.

Ключевые слова: электрохимическая обработка, катодная поляризация, сорбционная очистка, активированный уголь, тяжелые металлы.

ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF CARBON SORBENT TO IMPROVE THE EFFICIENCY OF SORPTION WASTEWATER TREATMENT

Pokhvalitova A.A.¹, Gaydukova A.M.¹, Stoyanova A.D.¹

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

In this work, studies of electrochemical treatment of powdered carbon sorbent of the brand "OU-A" in sodium chloride solution at various current densities were carried out in order to increase the sorption treatment of wastewater from heavy metal ions by the example of Fe³⁺ ions. The IR spectra of the surface of coal samples after electrochemical modification are analyzed at the corresponding values of the current strength. The dependence of the degree of extraction of the studied metal on the current density after sorption and filtration purification of an aqueous solution is shown.

Keywords: electrochemical treatment, cathodic polarization, sorption purification, activated carbon, heavy metals.

Введение

Обезвреживание сточных вод промышленных предприятий – одна из сложных проблем в современном мире. Сточные воды, образующиеся после различных технологических процессов гальванического производства, могут включать в себя кислоты, органические загрязнители, а также ионы тяжелых металлов, которые опасны для окружающей среды и человека.

Существует достаточно много способов очистки сточных вод от вредных примесей [1-4]. Однако недостатками способов являются: низкая эффективность удаления примесей, высокое образование осадка сточных вод, а также образование токсичных побочных продуктов [5]. В настоящее время для доочистки сточных вод промышленных предприятий используют сорбционный метод, который отличается своей эффективностью, простотой и экономичностью [6].

Углеродные материалы являются универсальными сорбентами, их используют в сорбционных колоннах очистных станций большинства промышленных предприятий как для водоподготовки, так и для доочистки сточных вод. Угли обладают хорошей адсорбционной способностью по отношению к органическим и

неорганическим веществам благодаря наличию пор, а также поверхностным функциональным группам [7]. В зависимости от того, какие группы преобладают на поверхности углеродных сорбентов, определяется селективность ионного обмена. Наличие на поверхности активированных углей функциональных кислотных групп способствует адсорбции катионов, а включение азота в структуру углерода увеличивает количество основных групп, что улучшает сорбцию анионов [8]. Таким образом, с ростом числа функциональных групп на поверхности сорбента можно увеличить его сорбционную способность. Применяют термические или химические методы обработки поверхности, которые повышают лиофильность углей. Электрохимическая обработка материалов экологически безопаснее, чем остальные методы, она увеличивает активность обрабатываемой поверхности, а также с ее помощью могут формироваться функциональные группы, увеличиваться площадь поверхности, изменяться свойства материала [9-10]. В работах [11-12] исследовалась как катодная, так и анодная поляризация активированных углей. Подходящий выбор электрохимических переменных (тип обработки, состав электролита, величина плотности тока и напряжение) позволяет избирательно

изменять количество и природу поверхностных функциональных групп. Электрохимическая обработка существенно не изменяет механические свойства поверхности угля [12].

Более полное знание электрохимической модификации необходимо не только для ее использования в качестве альтернативы традиционным химическим методам, но также для разработки новых электрохимических технологий.

В данной работе были проведены исследования электрохимической обработки углеродного сорбента марки «ОУ-А» порошкового типа на эффективность сорбционной очистки воды от ионов тяжелых металлов на примере Fe^{3+} .

Методика исследования

В качестве объекта исследования был выбран уголь марки «ОУ – А», изготовленный на основе древесного березового угля. Суммарный объем пор необработанного сорбента – $0,75 \text{ см}^3/\text{г}$, объем микропор – $0,28 \text{ г}/\text{см}^3$. Модификацию поверхности углеродного сорбента осуществляли электрохимической обработкой в 5% растворе NaCl. Массу угля для обработки составляла 0,5 г. Суспензию угля помещали в ячейку с анионообменной мембраной и в нее же опускали катод. Материал электродов – ОРТА (титан с нанесенным слоем оксидов рутения и титана). Активная площадь поверхности катода – 10 см^2 . Электрохимическую обработку проводили при постоянном токе при 0,5, 1,0, и 1,5 А в течение 30 – 60 минут. После электрохимической обработки уголь тщательно промывали в дистиллированной воде и сушили до постоянной массы.

Сорбционные испытания проводили в статическом режиме при постоянном перемешивании раствора, содержащего Fe^{3+} с углеродным сорбентом в течении определенного времени. Соотношение Ж:Т = 1:125. Далее сорбент отделяли отстаиванием и фильтрованием.

Концентрацию ионов Fe^{3+} определяли фотометрическим методом в присутствии сульфосалициловой кислоты. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ – 2000 на длине волны 500 нм.

Эффективность извлечения частиц угля из раствора оценивали по формуле (1):

$$\alpha = \frac{c_0 - c_{\text{кон}}}{c_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

где, c_0 – исходная концентрация, мг/л; $c_{\text{кон}}$ – остаточная концентрация угля в растворе, мг/л.

Результаты и обсуждения

Были проведены экспериментальные исследования по подбору параметров электрохимической обработки сорбента (плотность тока и продолжительность процесса) (таблица 1).

Таблица 1. Влияние условий электрохимической обработки «ОУ-А» на эффективность адсорбции Fe^{3+} из водного раствора

№ опыта	$i, \text{А} \cdot \text{г}^{-1}$	$\tau, \text{мин}$	$c_{\text{кон}}(Fe^{3+}), \text{мг/л}$
Исходный образец «ОУ-А»			45,3
1	1	30	26,3
2	2	30	22,3
3	3	30	18,7
4	3	60	17,4

Условия эксперимента: $\tau_{\text{сорбции}} = 60 \text{ минут}$; $c_0(Fe^{3+}) = 100 \text{ мг/л}$, $pH=2,5$

Из полученных данных видно, что с ростом плотности тока до $3 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ остаточное содержание железа (III) в растворе уменьшается практически в 3 раза. Следует отметить, что увеличение продолжительности обработки с 30 до 60 мин не приводит к существенному снижению концентрации Fe^{3+} в растворе.

Была определена степень извлечения ионов железа (III) из водных растворов (рис.1) после сорбции и последующего фильтрования.

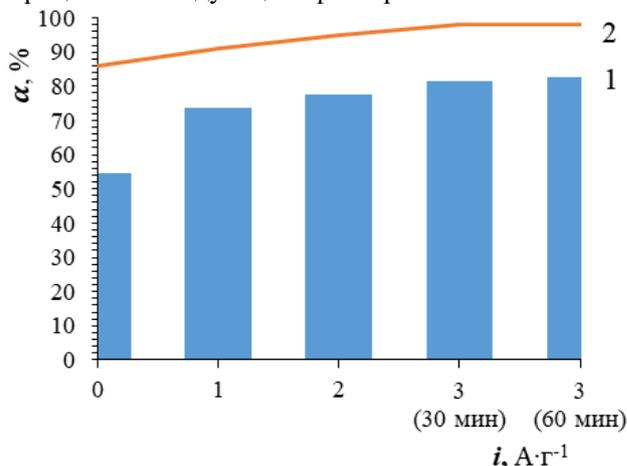


Рис. 1 Степень извлечения Fe^{3+} после адсорбции с обработанным углеродным материалом (1) с последующей фильтрацией раствора (2)

На представленном графике видно, что степень извлечения ионов железа (III) повышается с ростом плотности тока предварительной обработки сорбента. Степень очистки 99 % можно достичь в процессе последующего фильтрования нейтрального раствора (кривая 2, рис. 1).

Более полная информация о молекулярном строении угля после электрохимической обработки при соответствующих плотностях тока была получена методом инфракрасной спектроскопии. В результате экспериментальных исследований установлено, что интенсивность полос поглощения валентных ($3422\text{--}3443 \text{ см}^{-1}$) колебаний основных ОН-групп увеличиваются с ростом плотности тока. В тоже время интенсивность полос валентных колебаний кислотных функциональных групп, таких как $-\text{COO}^-$ (полоса 1560 см^{-1}), $\text{C}-\text{O}$ (полоса $1000\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$) подавляется с увеличением плотности тока электрохимической обработки угля.

Из литературных источников [11] известно, что бескислородный электролит не образует пероксидных окисляющих веществ, и на активированный уголь воздействует только отрицательный потенциал, достигаемый во время катодной обработки. Когда же раствор электролита насыщен кислородом, следует ожидать дальнейшего увеличения количества поверхностных кислородных групп, поскольку в данном случае высока концентрация пероксидных соединений, которые могут окислять поверхность угля.

Однако в ходе исследований было установлено, что электрохимическая обработка смещает pH раствора с углем в щелочную область, так как на катоде в нейтральной среде образуются ионы OH^- . В работе [13] отмечено, что щелочная среда способствует развитию удельной поверхности, увеличению общего объема пор и объема микропор, чем, можно и объяснить повышение сорбционной способности полученных сорбентов для извлечения ионов Fe^{3+} из водных растворов.

Заключение

В результате проведенных исследований было установлено, что адсорбционная способность углеродного сорбента порошкового типа поглощать ионы тяжелых металлов (на примере Fe^{3+}) растет с увеличением плотности тока предварительной электрохимической обработки. Определены параметры электрохимической обработки угля (плотность тока $3 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$, продолжительность обработки 30 – 60 мин) для наиболее полного извлечения Fe^{3+} из воды. С помощью ИК-спектроскопии установлено, что с ростом плотности тока интенсивность полос поглощения валентных ($3422\text{--}3443 \text{ см}^{-1}$) колебаний основных OH -групп увеличиваются, а кислотных – снижается. На основании анализа литературных источников можно предположить, что эффективность адсорбции электрохимически обработанного сорбента растет за счет увеличения общего объема пор. Определено, что последующая фильтрационная доочистка способствует увеличению степени извлечения ионов железа (III) из водного раствора до 99%.

Список литературы

1. Krahnstöver T., Wintgens Th. Separating powdered activated carbon (PAC) from wastewater – Technical process options and assessment of removal efficiency. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2018. – V.6. – №5. – P. 5744-5762.
2. Chenkai Niu, Wencheng Xia, Yaoli Peng. Analysis of coal wettability by inverse gas chromatography and its guidance for coal flotation. *Fuel*. – 2018. – V.228. – P. 290-296.
3. Lee C. S., Robinson J. and Chong M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*. – 2014. – V.92 – №6. – P. 489-508.
4. Zamboulis, D., Peleka, E. N., Lazaridis, N. K., & Matis, K. A. Metal ion separation and recovery from environmental sources using various flotation and sorption techniques. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2010. – V. 86 – №3. – P. 335–344.
5. Singh, N.B.; Nagpal, Garima; Agrawal, Sonal; Rachna. Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*. – 2018. – V. 11. – P. 187-240.
6. Акчурина Р.Ф., Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Шафигуллина Г.М., Зайнуллина Л.Ф. Сорбционная очистка сточных вод производства тринитрорезорцината с использованием активированных углей. *Вестник технологического университета*. – 2017. – Т. 20 – №24. – С.137-140.
7. Güneş, E., Çifçi, D. İ., & Çelik, S. Ö. Comparison of Fenton process and adsorption method for treatment of industrial container and drum cleaning industry wastewater. *Environmental Technology*. – 2017. – V. 39 – №7. – P.824-830.
8. Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Gawdzik, B., & Tascón, J. M. D. Phosphorus-containing carbons: preparation, properties and utilization. *Carbon*. 2019. – V.157. – P. 796-846.
9. Страхов И. С., Губанов А. А., Устинова М. С., Кривцов Д. И., Варшавский В. Я., Ваграмян Т. А., Плющий И. В., Коршак Ю. В. Электрохимическая модификация поверхностных свойств углеродного волокна на основе полиакрилонитрилла. *Машиностроение и компьютерные технологии*. 2013. – Т.13 – №9. – С. 29-42
10. Варенцов В.К., Варенцова В. И. Электрохимическая модификация нетканого углеродного волокнистого материала в растворе серной кислоты. *Журнал прикладной химии*. 2015. – Т. 88 – №10. – С. 1466-1472
11. Garcí'a-Oto'n M, Montilla F, Lillo-Ro'denas MA, Morallo'n E, Va'zquez JL. Electrochemical regeneration of activated carbon saturated with toluene. *J Appl Electrochem*. – 2005. – V. 35. – P.319–325.
12. R. Berenguer; J.P. Marco-Lozar; C. Quijada; D. Cazorla-Amorós; E. Morallón. Effect of electrochemical treatments on the surface chemistry of activated carbon. *Carbon*. – 2009. – V. 47– №4. – P.1018 – 1027.
13. Ворсина Е.В., Москаленко Т.В., Михеев В.А. Получение углеродных сорбентов химической модификацией бурого угля харанорского месторождения. *Современные проблемы науки и образования*. – 2015. – №. 2-3. – С.55.

УДК 66.087.7

Строилов А.М., Гайдукова А.М.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ СПЛАВА АЛЮМИНИЯ Д16 ПОСЛЕ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ

Строилов Андрей Михайлович, студент 1 курса магистратуры кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; andrestr.ru1@mail.ru

Гайдукова Анастасия Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

Работа посвящена исследованию получения блестящих покрытий на сплавах алюминия марки Д16 в результате химического и электрохимического полирования. Был проведен подбор составов электролитов и режимов полирования (температура, продолжительность обработки, плотность тока, напряжение, перемешивание раствора). Проведён сравнительный анализ блеска полученных образцов.

Ключевые слова: сплав алюминия Д16, химическое полирование, электрохимическое полирование, блестящее покрытие.

COMPARATIVE ANALYSIS OF REFLECTIVITY IN CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL POLISHING OF ALUMINUM ALLOY D16

Stroilov A.M.¹, Gaydukova A.M.¹

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

The work is devoted to the study of obtaining shiny coatings on aluminum alloys of the D16 brand as a result of chemical and electrochemical polishing. The selection of electrolyte compositions and polishing modes (temperature, processing time, current density, voltage, mixing of the solution) was carried out. A comparative analysis of the gloss of the obtained samples was carried out

Keywords: aluminum alloy D16, chemical polishing, electrochemical polishing, shiny coating.

Введение

Использование различных сплавов алюминия в современной промышленности находит широкое распространение из-за их высокой коррозионной стойкости, а также относительно низкой стоимости. Алюминий и его сплавы широко применяются как конструкционные материалы в различных отраслях промышленности. Благодаря быстрому образованию пассивной оксидной пленки, большинство сплавов алюминия приобретают высокую коррозионную устойчивость в атмосферных условиях. При этом для них характерны часто наиболее опасные виды коррозионного разрушения: питтинговая и межкристаллитная коррозия. Разрушение защитной пленки, которая образуется на поверхности алюминия, обусловлено увлажнением поверхности и концентрацией агрессивных примесей.

Существует несколько видов полирования алюминия, например, механическая, химическая, электрохимическая, а также электроплазменная полировки. Каждый метод используется в различных областях промышленных производств. Однако все виды полирования имеют свои недостатки, что в свою очередь приводит к определенному ряду проблем для получения качественных покрытий. Так, например, при механической полировке алюминиевых изделий используются абразивные ленты и круги, которые быстро изнашиваются. Также механическая полировка всегда связана, как правило, с ручным трудом, что в современных

производствах минимизируют для автоматизации процессов [1].

В последнее время становятся всё более популярны химическое и электрохимическое полирование. Так, при химическом полировании следует отметить меньшую трудоемкость, а также низкую энергоёмкость и высокую производительность процесса. Электрохимическая обработка металла для получения высоких показателей отражательной способности, в свою очередь, исключает энергозатратные и трудоемкие механические методы, а также не вызывает структурные изменения поверхностного слоя обрабатываемых металлических деталей или изделий [2].

Полирование поверхности металлов дает возможность для улучшения их механических свойств, позволяет снизить коэффициент трения контактирующих поверхностей, а также придает способность металлу к пластической деформации.

Сущность химического полирования заключается в погружении, предварительно обезжиренной, протравленной и осветленной детали в емкость с химически активным раствором, где происходит растворение металла. В ходе данного химического процесса происходит взаимодействие подготовленного металлического изделия с раствором, результатом которого является образование тонкой оксидной пленки, а также сглаживание микронеровностей и появление блеска, увеличение которого связано с предотвращением

травления металла. Процесс химического полирования алюминиевых сплавов проводят как в кислых, так и в щелочных растворах.

Электрохимическое полирование проводят практически в тех же растворах, в которых проводят химическое, однако при электрохимическом есть возможность контролировать процесс полностью. Его сущность заключается в том, что к обрабатываемой детали применяют анодную обработку. Изделие погружают в электролит определенного состава, который может быть как кислотным, так и щелочным, подключают его к аноду источнику тока, затем в электролит помещают катоды и проводят процесс. Основными факторами, которые влияют на данный процесс являются плотность тока и напряжение, а также время обработки [3, 7].

В настоящее время химический и электрохимический способы полирования наиболее распространены для обработки различных деталей и изделий из сплавов алюминия и чаще всего используются перед непосредственно анодированием и нанесением лакокрасочных покрытий, для увеличения защитных свойств против коррозионного разрушения, а также для получения красивого декоративного вида изделия.

Так как процесс полировки очень чувствителен к разным примесям сплава, то для конкретной марки требуется проводить поиск новых электролитов и параметров электролиза.

Цель данной работы – подбор составов электролитов и режимов химической и электрохимической полировки сплава алюминия Д16 для получения блестящего покрытия.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на образцах алюминия марки Д16. Д16 (Al – 90,9 – 94,7%, Cu – 3,8 – 4,9%, Mg – 1,2 – 1,8%, Mn – 0,3 – 0,9%, Si – до 0,5%, Fe – до 0,5%, Zn – до 0,25%, Cr – до 0,1%) – это промышленный деформируемый термически устойчивый алюминиевый сплав. Д16 применяется для изготовления труб, листов, плит, прутков и сложного проката которые широко применяются в машиностроении, судостроении, авиастроении, а также строительстве [4-5].

В исследованиях была задействована трехэлектродная ячейка, в которой анод располагали между двумя катодами. Материал катодов – никель. Размер образцов 20x30 мм.

Предварительную обработку сплава алюминия проводили по известной технологии [6]: обезжиривание, травление. Для химического полирования использовали электролит следующего состава (%масс): 65 ортофосфорная кислота (H_3PO_4), 25 азотная кислота (HNO_3), 10 уксусная кислота (CH_3COOH). Температура электролита при химическом полировании составляла 90 - 95 $^{\circ}C$ и поддерживалась постоянной в ячейке при помощи термостата. Электрохимическое полирование проводили в электролите состава (% об.): 20 хлорная

кислота ($HClO_4$), 80 этиловый спирт (C_2H_5OH). Температура электролита электрохимического полирования не превышала 10 $^{\circ}C$. Контроль процесса осуществляли по напряжению 10,5 В.

После завершения полирования образцы промывали под холодной проточной водой, а затем в течение 1 минуты выдерживали в горячей дистиллированной воде.

Анализ качества полировки осуществляли определением шероховатости поверхности, а также величиной отражательной способности на приборах: Mitutoyo SJ-310 и Elcometer J480T-268 (угол блеска 60 $^{\circ}$ – универсальный угол, наиболее используемый для зарубежных покрытий и пластиков по ISO 2813) соответственно.

Полученные экспериментальные данные представлены на рисунках 1, 2.

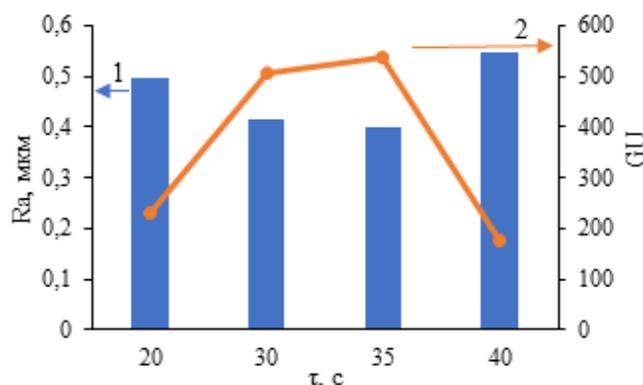


Рис. 1 Изменение параметра шероховатости Ra (1) и единицы блеска GU (60 $^{\circ}$) (2) во времени химической обработки сплава алюминия Д16

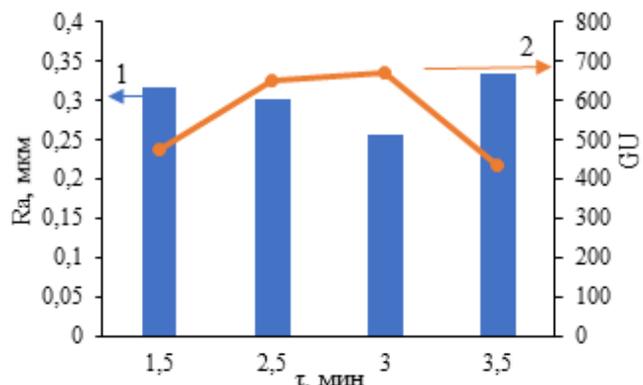


Рис. 2 Изменение параметра шероховатости Ra (1) и единицы блеска GU (60 $^{\circ}$) (2) во времени электрохимической обработки сплава алюминия Д16

Из полученных данных видно, что параметр шероховатости образца Ra зависит от продолжительности обработки и с течением времени его значение падает. Видно, что минимальному значению Ra соответствует максимальное значение единицы блеска. Установлено, что наиболее блестящее и менее шероховатое покрытие получается в результате электрохимической обработки образца. При этом съем металла несколько ниже, чем после агрессивной химической полировки (табл. 1).

Таблица 1. Изменение массы образца от времени обработки

Измеряемый параметр	Продолжительность химического полирования, с			
	20	30	35	40
Хим. обработка Δm , г	0,051	0,074	0,081	0,11
	Продолжительность химического полирования, мин			
	1,5	2,5	3	3,5
Электрохим. обработка Δm , г	0,049	0,051	0,067	0,075

Заключение

Таким образом, в ходе проведённых экспериментальных исследований было установлено, что время процесса как химического, так и электрохимического полирования подготовленных образцов сплава алюминия Д16 в значительной мере влияет на шероховатость поверхности и на их отражательную способность. Было определено оптимальное значение продолжительности процесса, при котором удается получить наиболее блестящее покрытие. Исходя из полученных результатов, видно, что электрохимическая полировка позволяет достичь более высоких показателей, чем химическая полировка.

Список литературы

1. Мовсисян Б. В., Багдасарян А. С. Влияние параметров электролиза в кислотной среде на

процессе электрохимического полирования алюминия // Актуальные научные исследования в современном мире. – 2021. – № 5-1(73). – С. 175-182.

2. Лелетич В. С. Химическое и электрохимическое полирование // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород, 01–20 мая 2019 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2019. – С. 1483-1487.

3. Игисенов Б. К., Касутин В. Е., Выблов К. В., Сравнительный анализ методов полирования корпусных деталей из алюминиевых сплавов // Наука и образование: проблемы и стратегии развития. – 2017. – Т. 2. – № 1(3). – С. 81-87.

4. Халикова Г.Р., Трифонов В.Г. Структура и механические свойства жидкоштампованного алюминиевого сплава Д16 // Письма о материалах. – 2011. – Т. 1. – № 3. – С. 138-142.

5. Кисель А.Г., Ю. В. Титов Ю.В., Д. С. Реченко Д.С., Гребень В.Г. Влияние смазочно-охлаждающих жидкостей на силы резания при токарной обработке алюминиевого сплава Д16 // Россия молодая: передовые технологии – в промышленность. – 2013. – № 1. – С. 046-048.

6. Прикладная электрохимия. Под. ред. А. П. Томилова. Химия. Москва, 1984

7. Масловский В.В., Дудко П.Д. Полирование металлов и сплавов: учеб. пособие для подготовки рабочих на производстве. М.: Высшая школа, 1974. - 255 с.

УДК 546.6; 546.56; 546.76

Хейн Тху Аунг, Тхан З. Х., Аунг П., Конькова Т.В.

РОЛЬ ПРИРОДЫ ПАВ И ЭЛЕКТРОЛИТА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СМЕСИ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Хейн Тху Аунг, к.т.н., докторант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, spiritlay@yandex.ru

Аунг Пьяе, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва, aungpyae05@gmail.com

Тхан Зо Хтай, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва, thanzawhtay20191993@gmail.com

Конькова Татьяна Владимировна, д.т.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва, kontat@list.ru

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

В данной статье исследовано влияние природы поверхностно-активных веществ (анионного, катионного и неионогенного) в процессе электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов тяжелых и цветных металлов (железо, никель, цинк, кобальт и медь) из растворов электролитов (Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3). Показана положительная роль анионного ПАВ NaDDS (додецилсульфата натрия) и неионогенного ПАВ ОС-20Б (смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров высших жирных спиртов) на степень извлечения гидроксидов, которая достигла до 99%.

Ключевые слова: очистка сточных вод; электрофлотация, железо, никель, цинк, кобальт, медь и ПАВ.

THE ROLE OF THE NATURE OF SURFACTANTS AND ELECTROLYTES IN THE PROCESS OF ELECTROFLotation EXTRACTION OF A MIXTURE OF METAL HYDROXIDES

Hein T.A., Than Z.H., Aung P., Konkova T.V.

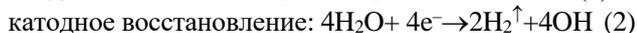
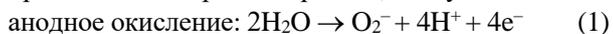
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

In this article, the influence of the nature of surfactants (anionic, cationic and nonionic) in the process of electroflotation extraction of a mixture of hydroxides of heavy and nonferrous metals (iron, nickel, zinc, cobalt and copper) from electrolyte solutions (Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3) was studied. The positive role of the anionic surfactant NaDDS (sodium dodecyl sulfate) and the nonionic surfactant OS-20B (a mixture of polyoxyethylene glycol ethers of higher fatty alcohols) on the degree of extraction of hydroxides, which reached up to 99%, was shown.

Keywords: wastewater treatment; electroflotation, iron, nickel, zinc, cobalt, copper and surfactants

Введение

Электрофлотация - это электрохимический процесс, при котором загрязняющие вещества всплывают на поверхность воды с помощью крошечных пузырьков водорода и кислорода, образующихся в результате электролиза водных растворов. Электрохимические реакции, происходящие при электролизе, следующие:



Эффективность процесса не ограничивается только удалением нерастворимых загрязняющих веществ, но также связана с уменьшением количества растворенных органических веществ за счет их окисления кислородом, образующимся на аноде [1].

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 эти загрязнители в водоемы. Одними из основных загрязнителей являются поверхностно-активные вещества (ПАВ) и ионы тяжелых металлов (ИТМ).

Разнообразные типы ПАВ широко используются в современной гальванотехнике, например, в растворах для обезжиривания деталей перед

нанесением покрытий. В технологическом процессе эти вещества неизбежно попадают в промывные и сточные воды, что создает проблему дополнительной очистки стоков. Специфические свойства ПАВ вызывают серьезные затруднения при очистке сточных вод. Вода с большим количеством ПАВ образуется также на автомойках, прачечных, на предприятиях текстильной промышленности и т.п. [2].

Целью работы является исследование процесса электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов тяжелых и цветных металлов в различных электролитах Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3 при добавлении ПАВ различной природы, а также в их отсутствии.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на модельных растворах содержащих в нем Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} с концентрацией 20 мг/л (ΣMe^{2+} 100 мг/л). В качестве электролита для создания постоянной ионной силы применяли Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3 с концентрацией 1 г/л и поверхностно-активные вещества 5 мг/л.

Для приготовления модельных растворов использовались реактивы: $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3 квалификации хч.

В качестве ПАВ использовали : катионный - Септапав ХЭВ-70 дидецилдиметиламмоний хлорид, ($C_{22}H_{48}ClN$), анионный - NaDDS (додецилсульфат натрия, $CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3Na$), неионогенные - синтанол АЛМ-10 оксилататы жирных высших спиртов ($C_nH_{(2n+1)}O(C_2H_4O)_m$, где длина углеродной цепи $n = 10-13$, степень этоксилирования $m = 7-10$ и препарат ОС-20Б, смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров высших жирных спиртов $RO(CH_2CH_2O)_nH$, где $R=14-18$ $n = 20$.

Контроль pH осуществляли с помощью pH-метра (pH-410) со стеклянным комбинированным электродом (ЭСК-1060/7) и pH раствора до нужного значения доводили с помощью раствора NaOH, рабочая область $pH=10 \pm 0,2$ ед.

Электрофлотацию осуществляли с использованием лабораторной установки, состоящей из источника постоянного электрического тока НУ 1803D, непроточного электрофлотатора объемом 500 мл с площадью поперечного сечения аппарата 10 см^2 и высотой аппарата 80 см с нерастворимым анодом ОРТА и катодом из нержавеющей стали 12Х18Н10Т по известной методике [3].

Концентрацию ионов металлов определяли атомно- абсорбционным методом в ЦКП им. Д.М. Менделеева. Для полного растворения гидроксидов после отбора пробы в мерную колбу добавляли 5 мл раствора HNO_3 с концентрацией 1 М.

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали степенью извлечения α (%), которую рассчитывается по формуле:

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

где $C_{исх}$, $C_{кон}$ - исходная и конечная концентрация ионов металлов, мг/л.

Схема лабораторной электрофлотационной установки периодического действия представлена на рисунке 1.

В таблице 1 представлены экспериментальные результаты электрофлотационного извлечения ионов за период времени 20 минут.

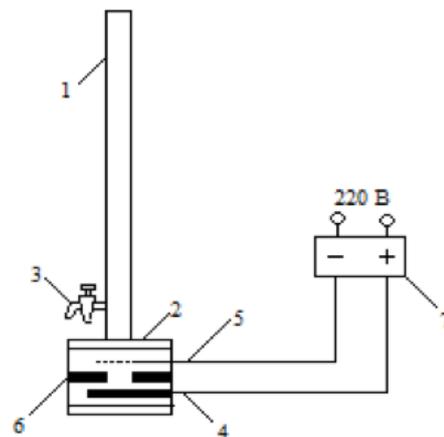


Рис. 1. Схема лабораторной установки по исследованию процесса электрофлотации, 1 - колонна электрофлотатора; 2 - электродный блок; 3 - вентиль для отбора пробы на анализ, 4 - анод; 5 - катод; 6 - резиновая прокладка; 7 - источник постоянного тока

Установлено, что в результате электрофлотации в сульфатном растворе без добавления ПАВ извлекается порядка 76-91% исследуемых металлов. с добавлением ХЭВ-70 67-97% и ОС-20Б 63-95%. При добавлении анионного ПАВ NaDDS и неионогенного АЛМ-10 процесс ухудшается по сравнению с их отсутствием, эффективность очистки составляет 20-60%.

Установлено, что в условиях хлоридного фонового электролита эффективность очистки увеличивается для каждого металла без добавок 95-99% по сравнению с сульфатным раствором, ХЭВ 95-98%, NaDDS 94-98% и ОС-20Б 96-99%, что объясняется извлечением смеси гидроксидов. При добавлении АЛМ-10 аналогично с предыдущими исследованиями происходит ухудшение эффективности очистки 59-80% для всех металлов.

Таблица 1. Влияние природы ПАВ и электролитов на степень электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов тяжелых и цветных металлов ($\tau = 20$ мин)

Электролит	Степень извлечения %					
	ПАВы	Fe	Ni	Zn	Co	Cu
Na ₂ SO ₄	Без добавок	84	90	78	91	76
	ХЭВ	67	97	96	97	87
	NaDDS	50	62	60	59	47
	АЛМ-10	41	37	32	34	20
	ОС-20Б	83	80	90	95	63
NaCl	Без добавок	96	95	96	99	98
	ХЭВ	97	95	97	98	98
	NaDDS	97	94	97	98	98
	АЛМ-10	67	80	68	70	59
	ОС-20Б	96	98	96	99	97
NaNO ₃	Без добавок	96	81	97	98	97
	ХЭВ	88	88	81	84	95
	NaDDS	78	75	93	90	96
	АЛМ-10	33	41	32	34	41
	ОС-20Б	84	94	94	96	94

В нитратном фоновом растворе без добавок и с добавлением ПАВ, кроме ALM-10 процесс протекает интенсивно и эффективно, степень извлечения достигает 75-98%. В данных исследованиях неионогенный ALM-10 также показывает ухудшение процесса как и ранее и в дальнейшем не оказывает никакого влияния на последующую фильтрацию.

Заключение

В результате исследования можно заключить, что в хлоридном фоновом электролите происходит практически полное извлечение дисперсной фазы смеси тяжелых и цветных металлов в ходе электрофлотационного процесса.

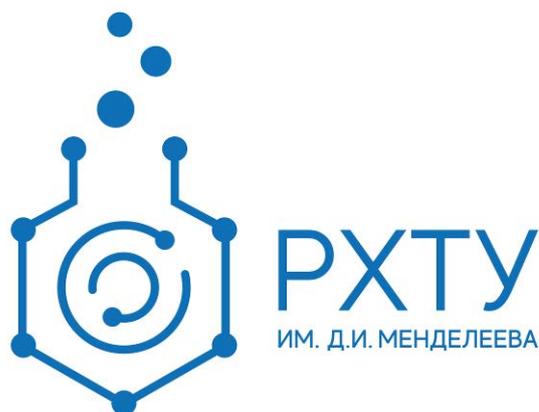
Предельно допустимая концентрация (ПДК) по ионам тяжелым металлом составляют Fe (0,3), Ni (0,1), Zn (5,0), Co (0,1), Cu (1,0) мг/л. В данных исследованиях лучшие результаты по очистке получены в хлоридном растворе при добавлении ПАВ ОС-20Б, при этом остаточные концентрации ионов металлов составляют Zn(0.8) и Cu(0.6) мг/л, что ниже ПДК, а Fe(0.8), Ni(0.4), Co(0.2) мг/л, что в несколько раз выше ПДК. Для доочистки сточных вод

рекомендуется применять дополнительную мембранные или сорбционные технологии.

Список литературы

1. Kotti M., Ksentini I., Ben L. Mansour. Impact of anionic surfactants on oxygen transfer rate in the electroflotation process // Desalination and Water Treatment. – 2011. - Т. 36. - С. 34- 40.
2. Колесников В.А., Ладыгина Ю.Ш., Колесников А.В., Мец Е.А., Масляникова Д.В. Основные закономерности электрофлотосорбционного извлечения анионных и катионных поверхностно-активных веществ из водных растворов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2019. - Т. 62. - С. 113-120.
3. Хейн Т.А., Колесников В.А. Влияние природы ПАВ и флокулянта на электрофлотационный процесс извлечения смеси гидроксидов цветных металлов из сточных вод гальванохимических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. –2018. - Т.16. - № 4. - С. 51-57.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Совета молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)
РХТУ им. Д.И. Менделеева**

ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVI

№ 4 (253)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9