

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

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXV**

**№ 6**

Москва  
2021

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 XXXV,  
У78 № 6 (241). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. – 150 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2021», XXXV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2021», 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., Гольнева П.А., Конькова Т.В., Стоянова А.Д. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ.....</b>	<b>8</b>
Ахметшин Э.А., Туманова Т.С. <b>ВЛИЯНИЕ АМИНОКИСЛОТ НА СИНТЕЗ ГИДРОКСИАПАТИТА В ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЯХ С НЕТОКСИЧНЫМИ РЕАГЕНТАМИ.....</b>	<b>11</b>
Ахметшин Э.А., Шагалова Ю.С. <b>КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ВЫБОР РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОСЫРЬЯ БЕРИЛЛА МАЛЫШЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ .....</b>	<b>15</b>
Бессолова Ю.А., Почиталкина И.А., Артамонов А.В. <b>ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ СТОКОВ .....</b>	<b>19</b>
Бусыгина А.В., Дзагаштова Д.Р., Новикова Т. Д., Рунина К.И., Маякова М.Н., Петрова О.Б. <b>ПОРОШКОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА ЛАНТАНА И 8-ОКСИХИНОЛЯТА ЛИТИЯ.....</b>	<b>22</b>
Варнавская А.Д., Фидченко М.М., Алехина М.Б. <b>АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ НА УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТАХ .....</b>	<b>25</b>
Воронина Е.Н., Зыкова М.П., Аветисов И.Х. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Li-Mo-O ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	<b>27</b>
Дудоладов А.О., Григоренко А.В. Алехина М.Б. <b>СИНТЕЗ ГИДРАТА МЕТАНА ПУТЕМ БАРБОТАЖА ЧЕРЕЗ РАСТВОР ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ.....</b>	<b>30</b>
Данилов В.П., Рунина К.И., Маякова М.Н., Маяков Н.Н., Ломонова Е.Е., Кулебякин А.В., Петрова О.Б. <b>ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>33</b>
Елисеева А.А., Князькова О.В., Тимомеев Р.Э., Зыкова М.П., Степанова И.В. <b>РОСТ КРИСТАЛЛОВ СМЕШАННЫХ ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ.....</b>	<b>36</b>
Зыкова С.С., Рунина К.И., Маякова М.Н., Петрова О.Б. <b>О ПОЛОЖЕНИИ ЛИНИИ СОЛЬВУСА НА ДИАГРАММЕ PbF<sub>2</sub>-EuF<sub>3</sub>.....</b>	<b>39</b>

Казьмина К.В., Пытченко А.А., Ли Я.Р., Тонов Л.Д., Захарова А.В., Мягкова Е.В., Ташлинцева С.А. Зыкова М.П., Аветисов Р.И.

**СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТРИ-(8-ОКСИХИНОЛЯТА) АЛЮМИНИЯ .....43**

Коваленко А.Э., Почиталкина И.А.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕЗАВИСИМЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА .....47**

Костанов И.М., Сибирякова И.Б. Почиталкина И.А.

**ОЧИСТКА МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА МЕТОДОМ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОТ ИЗОМОРФНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ .....50**

Куликова Л.А., Хан Хту Аунг, Дудолодов А.О., Алехина М.Б., Иванов А.Г.

**АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ.....53**

Лихошерст А. Е., Почиталкина И. А.

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ФОСФАТНОМ СЫРЬЕ.....56**

Мазурок Г.В., Почиталкина И.А.

**ВАРИАНТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПРОДУКТА В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ .....59**

Мальшева Т.Н., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Колесников В.А.

**ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ УТИЛИЗАЦИИ И НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ.....62**

Медведев А.С., Рунина К.И., Петрова О.Б.

**ПРОЗРАЧНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ.....65**

Морозов А.Н., Васильев А.С.

**МИКРОКАНАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК TiO<sub>2</sub> ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ .....68**

Морозов А.Н., Перунова Е.Ю.

**СОЗДАНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ТОКОПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОНИТЕЙ .....70**

Морозов А.Н., Тхант Зин Пью

**ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> С ПРОСТРАНСТВЕННО УПОРЯДОЧЕННОЙ НАНОСТРУКТУРОЙ .....72**

Мошняга М.А., Гринберг Е.Е., Почиталкина И.А.

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО КРИСТОБАЛИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ «ЗОЛЬ-ГЕЛЬ»-АЛКОГОЛЯТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ.....75**

Нефедочкина А.В., Почиталкина И.А.

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ПОСТОЯННОЙ ИОННОЙ СИЛОЙ.....77**



Николаева Н.В., Почиталкина И.А., Соколов В.В. <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОДГОТОВКИ И ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА СЛЕЖИВАЕМОСТИ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ.....</b>	<b>79</b>
Попов И.О., Кисель А.А., Нефедова Н.В. <b>СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ СКАНДИЯ В СИНТЕЗЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....</b>	<b>82</b>
Потапова К.А., Баландина З.А., Зыкова М.П., Аветисов И.Х., Аветисов Р.И. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Zn-S-Cr .....</b>	<b>86</b>
Савенко Л.М., Зимица Ю.И., Степанова И.В. <b>ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИСМУТГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ.....</b>	<b>89</b>
Сейткасымова А.А., Конькова Т.В., Стоянова А.Д. <b>ПЕРЕРАБОТКА КРАСНОГО ШЛАМА С ПОЛУЧЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ .....</b>	<b>92</b>
Семенов А.Ф., Синкина К.А., Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Конькова Т.В., Кушнерев А.А. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНОГО ШЛАМА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО.....</b>	<b>95</b>
Серкина К.С., Трофимова А.А., Степанова И.В. <b>ВЛИЯНИЕ ОКСИДА НАТРИЯ НА СВОЙСТВА ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ И ЦЕРИЕМ .....</b>	<b>98</b>
Сибирякова И.Б., Костанов И.М., Почиталкина И.А. <b>ПОЛУЧЕНИЕ <math>\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2</math> РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫМ СПОСОБОМ ИЗ НИЗКОКАЧЕСТВЕННЫХ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ.....</b>	<b>101</b>
Симакина Е.А., Либерман Е.Ю., Ревина А.А., Румянцева Т.Б., Кушнерева О.О. <b>НАНОДИСПЕРСНЫЙ КАТАЛИЗАТОР <math>\text{Ag}/\text{CeO}_2</math> ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ОТ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА.....</b>	<b>103</b>
Соломатина В.А., Гришечкин М.Б., Секачева А.Ю., Рунина К.И., Зыкова М.П., Петрова О.Б. <b>ВЫСОКОЧИСТЫЙ ОКСИД ЦИНКА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ.....</b>	<b>106</b>
Сурманов И.В., Попов И.О., Алехина М.Б., Нефедова Н.В. <b>УТИЛИЗАЦИЯ ТАНКОВЫХ И ПРОДУВОЧНЫХ ГАЗОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ АММИАКА И ВОДОРОДА.....</b>	<b>110</b>
Тихоненко О.Ю., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В., Степко А.А. <b>ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ФОСФАТОВ ЦИРКОНИЯ <math>\text{Zr}_n(\text{PO}_4)_m</math> НА СВОЙСТВА ФОСФАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ.....</b>	<b>115</b>
Фидченко М.М., Безносюк А.Н., Алехина М.Б. <b>ВЫБОР УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ СТАДИИ ПИРОЛИЗА ПРИ СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА.....</b>	<b>118</b>

Чечерина А.Ю., Конькова Т.В., Стоянова А.Д.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЯ АЗОРУБИНА В ПРИСУТСТВИИ ГЛИНЫ БЕЛГОРОДСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....120**

Чечерина А.Ю., Стоянова А.Д., Конькова Т.В.

**ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЙ КРАСИТЕЛЬ И ГЛИНУ ТАГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....122**

Шелепин И.В., Загайнов И.В., Либерман Е.Ю.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Cu-Mn-M-Ce-O (M = Bi, Ti, Sn) ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО.....125**

Шмелева А.А., Почиталкина И.А.

**ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ОБОСНОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ .....128**

## **Химическая технология электрохимических производств**

Строилов А.М., Щербакова Г.А., Колесников В.А.

**ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ, БАРИЯ НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОЛИОКСИХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ.....132**

Тураев Д.Ю.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО РАСТВОРА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ....135**

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

**КИСЛОРОДНАЯ РЕАКЦИЯ В АПРОТОННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ ЛИТИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ С КОЛЬЦОМ.....137**

Похвалитова А.А., Гайдукова А.М.

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОРОШКОВОГО СОРБЕНТА «ОУ-А» ИЗ РАСТВОРА НИТРАТА НАТРИЯ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ФЛОКУЛЯНТОВ .....141**

Солодухина С.В., Гайдукова А.М.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ПАВ СОРБЦИЕЙ НА УГЛЯХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО МЕТОДА .....144**

Мягкова И.Н., Поляков Н.А., Царькова Т.Г., Евсеев А.К., Дровосеков А.Б., Горончаровская И.В., Шабанов А.К.

**СПЛАВЫ Ni-W И Ni-W-P В КАЧЕСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОХИРУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА .....147**

## **Химическая технология неорганических веществ**

УДК 628.3:

Аистова А.А., Гольнева П.А., Конькова Т.В., Стоянова А.Д.

## ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

**Аистова Алёна Александровна**, студентка 4 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

e-mail: [aleenkaa\\_a@mail.ru](mailto:aleenkaa_a@mail.ru)

**Гольнева Полина Александровна**, студентка 4 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

e-mail: [oy-poll.pups@mail.ru](mailto:oy-poll.pups@mail.ru)

**Конькова Татьяна Владимировна**, доктор технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

e-mail: [kontat@list.ru](mailto:kontat@list.ru)

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

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

**Стоянова Алена Дмитриевна**, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

e-mail: [milyutina\\_alena\\_rhtu@mail.ru](mailto:milyutina_alena_rhtu@mail.ru)

*Исследована адсорбционная способность углеродных наноматериалов, в процессах очистки сточных вод от органических красителей на примере азокрасителя кармуазина. Углеродные нанотрубки марки Сибунит выступают эффективными адсорбентами, достигаемая степень очистки составила 95 %.*

**Ключевые слова:** углеродные наноматериалы, адсорбция, очистка сточных вод, красители

## RESEARCH OF CARBON NANOMATERIALS FOR PURIFICATION OF WASTE WATER FROM ORGANIC DYES

Aistova A.A., Gol'neva P.A., Kon'kova T.V., Stoyanova A.D.

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

*The adsorption capacity of the carbon nanomaterials in the processes of wastewater treatment from organic dyes has been investigated on example azodue carmoisine. Carbon nanotubes act as effective adsorbents, the degree of purification achieved 95 %.*

**Keywords:** carbon nanomaterials, adsorption, wastewater purification, dyes

Загрязнение сточных вод предприятий химической, лакокрасочной, текстильной промышленности красителями и пигментами является серьезной проблемой. Сорбционная очистка является одним из наиболее успешных и эффективных методов очистки сточных вод. Этот метод не только позволяет удалять загрязняющие компоненты, доводя их содержание практически до любой концентрации, но и не вносит в очищаемую воду вторичных загрязнений, кроме того легко автоматизировать и механизировать процесс очистки [1].

Активные угли и другие углеродные материалы обладают высокой эффективностью в очистке воды от красителей и других органических загрязнений [2]. Данные материалы хорошо проявляют себя как адсорбенты, используются в процессах катализа. Применение углеродных наноматериалов в качестве адсорбентов и носителей для катализаторов связано с двумя важными их характеристиками: они обладают большой удельной поверхностью и химической инертностью [3].

Физическая адсорбция органических веществ из водных растворов наиболее сильно проявляется при использовании в качестве адсорбентов углеродных материалов, поскольку энергия вандерваальсового взаимодействия молекул воды с атомами углерода, образующими поверхность углеродных тел, намного меньше энергии дисперсионного взаимодействия этих атомов с атомами углеродного скелета органических молекул. Энергия дисперсионного взаимодействия органических молекул с адсорбентом особенно высока в тех случаях, когда углеродные скелеты молекул адсорбента имеют плоскую структуру и характеризуются сопряженной системой  $\pi$ -связей, как это наблюдается, например, в ароматических соединениях. Большое различие в энергиях взаимодействия молекул компонентов раствора с поверхностью углеродного адсорбента приводит к сильно выраженной избирательной адсорбции органических веществ. Такая избирательность обуславливает технологическое применение адсорбции и является основой адсорбционных механизмов многих процессов [4].

Цель данной работы состояла в исследовании эффективности применения углеродных наноматериалов в адсорбционной очистке сточных вод от органических красителей. Были рассмотрены углеродные нанотрубки (Таунит, Таунит-М, Таунит-МД), углеродные нановолокна, уголь ФАС и сажа СН-210.

Углеродные нанотрубки (УНТ) серии «Таунит» представляют собой - квазиодномерные, наномасштабные, нитевидные образования поликристаллического графита преимущественно цилиндрической формы с внутренним каналом.

Сажа - это углеродный продукт, получаемый пиролизом углеводородов (природный газ или нефтяные фракции) при их неполном сгорании.

Углеродные нановолокна (УНВ) - волокна с диаметром 10–200 нм. УНВ выращиваются при

осаждении углерода в атмосфере газа на металлических наночастицах таких же размеров. Нановолокна содержат внутреннюю полость с перегородками и состоят из вложенных друг в друга искаженных конусов с графеновыми (сетки, подобные слоям в графите) стенками.

Активированные угли (АУ). На 87–97% состоят из углерода. Являются наиболее распространенным типом среди углеродных носителей из-за высокой удельной поверхности (500 –1200 м<sup>2</sup>/г) и низкой стоимости.

Текстурные характеристики (табл.1) исследуемых образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e. Изотермы представлены на рисунках 1-4.

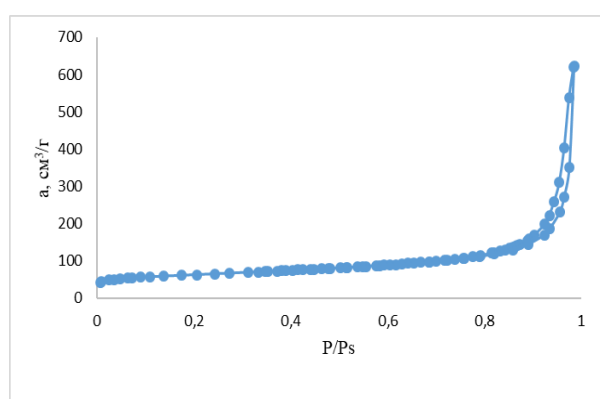


Рис. 1 Изотерма адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> при температуре 77 К на саже.

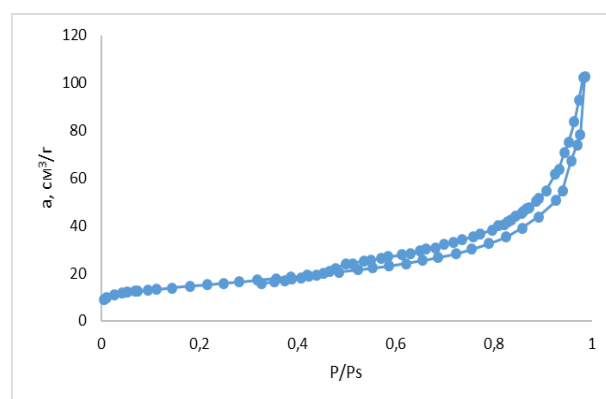


Рис. 2 Изотерма адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> при температуре 77 К на нановолокнах.

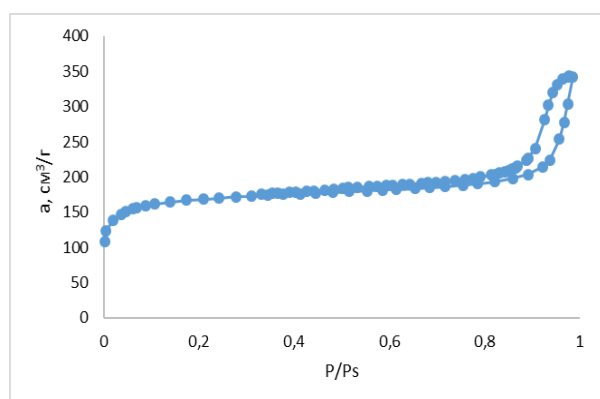


Рис. 3 Изотерма адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> при температуре 77 К на ФАС

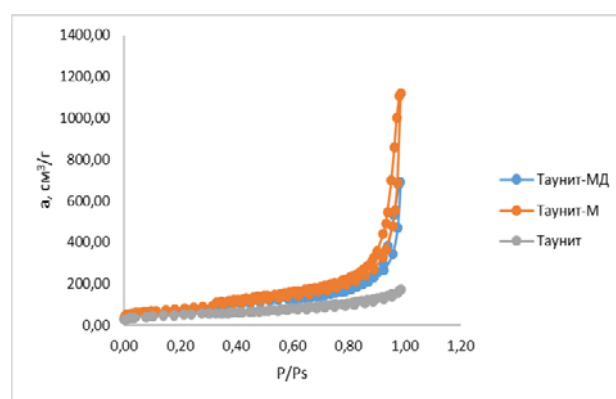


Рис. 4 Изотерма адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> при температуре 77 К на нанотрубках

Таблица 1. Текстурные характеристики углеродных материалов.

Образец	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>ми</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>ме</sub> , нм
Сажа	208	0,035	0,963	50,6
Нановолокна	51	0,004	0,159	3,94
Уголь ФАС	516	0,224	0,530	3,81
Нанотрубки Таунит-М	288	0	1,37	3,21
Нанотрубки Таунит-МД	264	0	1,072	30,7
Нанотрубки Таунит	171	0,020	0,267	3,80

В случае всех углеродных образцов мы наблюдаем петлю гистерезиса, что говорит о наличии переходных пор. Формы пор адсорбентов отличаются, соответственно разнообразны и формы гистерезисных петель. В случае сажи, нанотрубок и ФАС форма петли гистерезиса обусловлена наличием открытых с обоих концов капилляров, имеющих трубчатую форму с самой различной конфигурацией поперечного сечения и небольшой разброс радиусов по величине. В случае нановолокон форма петли гистерезиса связана с наличием в веществе тероидальных, а также сквозных и замкнутых бутылкообразных пор с одинаковыми радиусами полостей и различными радиусами входных отверстий.

Для сажи, ФАС и нанотрубок характерно увеличение изотермы в области высоких давлений.

**Таблица 2. Величина адсорбция и степень очистки раствора от кармуазина при времени контакта 10 минут.**

Углеродный материал	Сажа	ФАС	Нановолокна	Таунит	Таунит-М	Таунит-МД
Степень очистки, %	30,0	12,0	17,0	53,4	84,6	75,8
Адсорбции, мг красителя/ г адсорбента	5,6	0,1	2,4	11,75	20,3	18,2

Максимальная степень очистки раствора от кармуазина была достигнута в присутствии нанотрубок Таунит-М, она составила 84,6%. Нановолокна обладают минимальной удельной поверхностью, степень очистки раствора в присутствии нановолокон составила 17%. Несмотря на то, что ФАС обладает максимальной удельной поверхностью его сорбционная активность минимальна по сравнению с другими исследуемыми образцами, что обусловлено различной природой поверхности углеродных материалов.

Результаты очистки раствора от красителя на углеродных нанотрубках Таунит различных марок за 30 мин контакта представлены в табл. 3. Видно, что в данном случае степень очистки раствора пропорциональна удельной поверхности адсорбентов и составила 95% для образца Таунита М, обладающего максимальной сорбционной способностью.

**Таблица 3. Степень очистки раствора от кармуазина при времени контакта 30 минут.**

Углеродный материал	Таунит	Таунит-М	Таунит-МД
Степень очистки, %	86,3	95,0	91,6

Для нановолокон характерно более широкое распространение пор по всей области. Все исследуемые образцы обладают развитой удельной поверхностью.

Адсорбционные исследования проводилось на примере органического красителя армуазина. (азорубина) Содержание красителя в растворе определялось с помощью спектрофотометра «ЮНИКО 1201» (длина волны для кармуазина равна 517 нм). Концентрация красителя в растворе составляла 20 мг/л. Содержание исследуемых углеродных материалов в растворе варьировалась от 0,1 до 0,6 г/л Адсорбцию проводили в интервале времени от 10 до 30 мин при комнатной температуре и перемешивании. Твердая фаза отделялась от раствора фильтрованием. Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Таким образом, среди исследованных углеродные наноматериалов таунит проявляют себя в качестве эффективного адсорбента для очистки сточных вод от органических красителей.

#### Список литературы

1. Сютлова А.И., Алибеков С.Я., Маряшев А.В., Сальманов Р.С., Сютлов Н.П. Технология очистки сточных вод с применением углеродных волокнистых материалов// Вестник Казанского технологического университета. – Т. 19, №20. – 2016. – 183-185.
2. Хохлова Т.Д., Хиен Ле Тхи Адсорбция красителей на активных углях и графитированной термической саже // Вестник Московского университета. – Т.48 №3. – 2007. – 157-161.
3. Аль-Вадхав Х.А. Углеродные носители и синтез палладиевых катализаторов на их основе/ Х.А. Аль-Вадхав //Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова.- Т. 7, № 1.- 2012.- 3-18 с.
4. Олонцев В.Ф., Минькова А.А., Генералова К.Н. Исследование адсорбционной активности углеродных материалов // Master's journal. - №2. – 2013. – 87-97 с.

УДК 54.057

Ахметшин Э.А., Туманова Т.С.

## ВЛИЯНИЕ АМИНОКИСЛОТ НА СИНТЕЗ ГИДРОКСИАПАТИТА В ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЯХ С НЕТОКСИЧНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Ахметшин Эдуард Анварович, ассистент кафедры химии и технологии кристаллов.

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9; 4966945@mail.ru

Туманова Татьяна Сергеевна, студентка 4 курса бакалавриата факультета технологий неорганических веществ и высокотемпературных материалов; tanya-tumanova20@mail.ru

*Твердые ткани зуба не обладают способностью к регенерации, поэтому исследования по их восстановлению непосредственно в ротовой полости человека актуальны. Предложенный способ синтеза по реакции  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{CaCO}_3$  позволяет получить гидроксиапатит, но он не обладает биоидентичностью из-за отсутствия белковой матрицы. В работе была найдена критическая концентрация мицеллообразования L – аргинина - 0,09 масс. %, проведены синтезы гидроксиапатита в присутствии глицина и L – аргинина. Наибольший выход гидроксиапатита - 41,4% наблюдается в реакциях при содержании глицина в системе равном 0,4 масс. % и 40,6% при 0,85 масс. % L – аргинина.*

*Ключевые слова: гидроксиапатит, зубная эмаль, аминокислоты, регенерация, мицеллообразование.*

## EFFECT OF AMINO ACIDS ON SYNTHESIS OF HYDROXYAPATITIS IN EXCHANGE REACTIONS WITH NON-TOXIC REAGENTS

Akhmetshin E.A., Tumanova T.S.

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

*The hard tissues of the tooth do not have the ability to regenerate, therefore, studies on their restoration directly in the human oral cavity are relevant. The proposed synthesis method by the reaction  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{CaCO}_3$  makes it possible to obtain hydroxyapatite, but it does not possess bioidentity due to the absence of a protein matrix. The work found the critical concentration of micelle formation of L - arginine - 0.09 wt. %, syntheses of hydroxyapatite were carried out in the presence of glycine and L - arginine. The highest yield of hydroxyapatite - 41.4% is observed in reactions with a glycine content in the system equal to 0.4 wt. % and 40.6% at 0.85 wt. % L - arginine.*

*Key words: hydroxyapatite, tooth enamel, amino acids, regeneration, micelle formation.*

**Введение**

Зубные ткани представляют собой биокompозитный материал, где минеральная составляющая образована сонаправленно ориентированными кристаллами гидроксиапатита, которые находятся в органической матрице. При этом зубные ткани ежедневно подвергаются разрушающим воздействиям, которые могут привести к повреждению зубных тканей, что в последствии может привести также к заболеваниям внутренних органов, однако способность организма к регенерации зубной эмали существенно ограничена и не позволяют восстановить поверхностный слой эмали. На данный момент не существует технологии, позволяющей регенерировать зубную эмаль непосредственно в ротовой полости с помощью безопасных для человеческого организма реагентов. Отдельными авторами предлагается технология, позволяющая реминерализовать твердые зубные ткани в ротовой полости, однако конечным синтезируемым продуктом является брусит ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [1], который не является аналогом гидроксиапатита, входящего в состав минеральной составляющей зубной эмали, так как существенно уступает ему в физико-химических свойствах.

Минеральная матрица зубной эмали состоит преимущественно из гидроксиапатита  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ , а также карбонат-апатита

$[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CaCO}_3)_2]$ , хлорапатита  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl})_2]$ , фторапатита  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2]$ , карбоната кальция, карбоната магния. Органическая матрица представлена эмалевыми протеинами: эмалинами, амелогенинами, амелобластинами и тафтелинами. Они характеризуются высоким содержанием глицина, серина, аспарагиновой и других аминокислот. Функция органической матрицы заключается в адсорбции минеральных веществ, что приводит к образованию кристаллов апатита определенной морфологии вокруг эмалевых протеинов [2].

В центре публикации находится ортобиогенный фосфат – гидроксиапатит, который образуется в организме человека. Биогенный гидроксиапатит является полным аналогом минеральной части костной ткани человека, также он регулирует обмен кальция и фосфора в организме. При этом биогенный гидроксиапатит содержит химические элементы в таких же ионных формах, в которых они находятся в организме человека. Биогенный гидроксиапатит не вызывает реакции отторжения при введении в организм, активизирует остеогенез (образование новой костной ткани), усиливает пролиферативную активность остеобластов (заживление костных переломов) и стимулирует процессы репаративного остеогенеза в месте введения. Также он задерживает развитие воспалительной реакции в костной ране.

После заполнения костных полостей биогенный гидроксиапатит не затвердевает, а замещается полноценной костной тканью. Биогенный ГАП относится к малотоксичным веществам, не вызывает побочных действий [3]. Биогенный гидроксиапатит является объектом тщательного изучения и синтеза.

### Экспериментальная часть

Аминокислоты могут образовывать мицеллоподобные структуры, которые впоследствии могут влиять на морфологию синтезирующихся кристаллов гидроксиапатита. Критическая константа мицеллообразования (ККМ) аминокислот была определена с помощью кондуктометрического метода. Этот метод основан на измерении концентрационной зависимости электропроводности растворов. В ходе эксперимента были приготовлены 0,4 масс. % растворы глицина и L – аргинина. Была измерена электропроводность исходного раствора. Далее раствор разбавлялся дистиллированной водой в 1,5 раза и измерялась электропроводность. Всего было проведено 16 измерений для раствора глицина и 16 измерений для раствора L – аргинина. Электропроводность раствора глицина не изменялась при разбавлении при данном pH, из чего можно сделать вывод, что в растворе глицина не происходит мицелообразования в данных условиях. Для раствора L – аргинина результат представлен ниже.

На основе измеренных значений был построен график зависимости электропроводности раствора от массовой концентрации (рис 1.). По графику была определена ККМ L – Аргинина, которая составила 0,09 масс. %

Гидроксиапатит может быть получен в результате ионообменной реакции. За основу эксперимента было принято взаимодействие натрия фосфорнокислого двузамещенного 12-водного со смесью гидрокарбоната кальция и карбоната кальция [4,6]. Гидрокарбонат кальция был получен методом барботирования углекислого газа через раствор карбоната кальция. Также было проведено 2 серии экспериментов в присутствии аминокислот: глицина и L – аргинина в различных соотношениях по массе. За реперную реакцию принята «чистая» реакция без

участия аминокислот, так как в раннее проделанных работах в данной реакции получен наибольший выход гидроксиапатита [5].

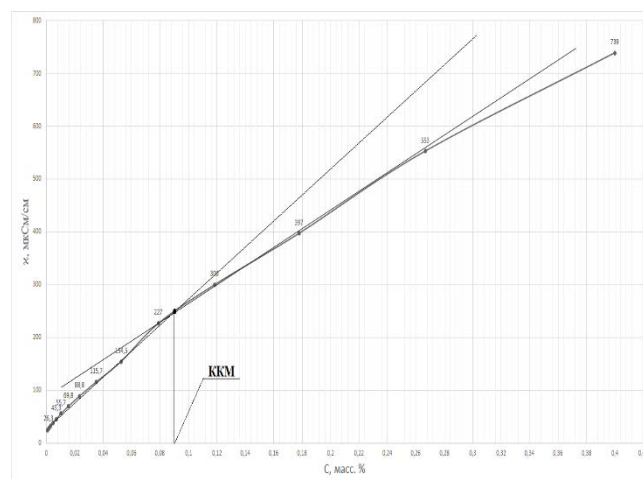


Рис. 1. Зависимость электропроводности раствора L – аргинина от массовой концентрации.

Рассчитанная по стехиометрии реакции навеска  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  растворялась в 150 мл дистиллированной воды, далее она смешивалась с рассчитанным и отмеренным объемом смеси  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{CaCO}_3$ . В течении эксперимента измерялся pH полученного раствора: сразу после смешивания, через час и через 24 часа для контроля состояния реакции. Далее полученный осадок осаждался и высушивался. В сериях экспериментов с аминокислотами к полученному раствору добавлялась навеска аминокислоты, растворенная в дистиллированной воде. Полученные порошки были проанализированы рентгенофазовым методом на приборе Inel X-ray diffractometer EQUINOX 2000 (Таблица 1, таблица 2, таблица 3). Также осадки были проанализированы методом растровой электронной микроскопии.

По результатам рентгенофазового анализа построены графики зависимости выхода гидроксиапатита от массового содержания аминокислот в реакционной системе (рис. 2, рис. 3).

Таблица 1. Реперная реакция.

Реакция	M/V	Время измерения pH, ч			Выход, %		
		0	1	24	ГАП	CaCO <sub>3</sub>	Доп. фазы
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{CaCO}_3$	20г : 19 мл	8,2	9	9	56,2	7,8	NaPO <sub>3</sub> – 13,6 Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – 9,7 CaHPO <sub>4</sub> – 10,7

Серия 1. Синтез ГАП в системе  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{CaCO}_3 + \text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$  (глицин)



Таблица 2. Изменение pH растворов во времени и фазовый состав полученного вещества в присутствии глицина.

Массовое содержание глицина, %	M/V	Время измерения pH, ч			Выход, %		
		0	1	24	ГАП	CaCO <sub>3</sub>	Доп. фазы
0,4	20г : 19мл : 0,8г	8,6	9	9,3	40,6	14,3	NaPO <sub>3</sub> – 17,8 Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – 7 CaHPO <sub>4</sub> – 20,3
0,8	20г : 19мл : 1,5г	8,5	8,5	9	38,8	9,9	NaPO <sub>3</sub> – 35,9 Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – 6,7 CaHPO <sub>4</sub> – 1,1 NaPO <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> – 7,6
1,6	20г : 19мл : 3г	8,9	8,6	8,8	15	11,7	NaPO <sub>3</sub> – 37,4 Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – 4,8 CaHPO <sub>4</sub> – 9,4 Брушит – 21,6

В таблице представлены результаты синтезов с наибольшим выходом гидроксиапатита.

Серия 2. Синтез ГАП в системе Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O+Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + CaCO<sub>3</sub> + NH-C(NH<sub>2</sub>)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH(NH<sub>2</sub>)-COOH (L – Аргинин)

Таблица 3. Изменение pH растворов во времени и фазовый состав полученного вещества в присутствии L – аргинина.

Массовое содержание L – аргинина, %	M/V	Время измерения pH, ч			Выход, %		
		0	1	24	ГАП	CaCO <sub>3</sub>	Доп. фазы
0,85	20г : 19мл : 1,75г	8,3	8,5	8,9	41,4	10,2	NaPO <sub>3</sub> – 6,2 Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – 40,3 Брушит – 1,9
1,7	20г : 19мл : 3,5г	8,2	8,5	8,5	22,4	28,6	NaPO <sub>3</sub> – 6,9 Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – 24,8 CaHPO <sub>4</sub> – 17,8
3,4	20г : 19мл : 7г	8,4	8,2	8,5	34,4	16,4	NaPO <sub>3</sub> – 16 Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – 2,6 CaHPO <sub>4</sub> – 30,7

В таблице представлены результаты синтезов с наибольшим выходом гидроксиапатита.

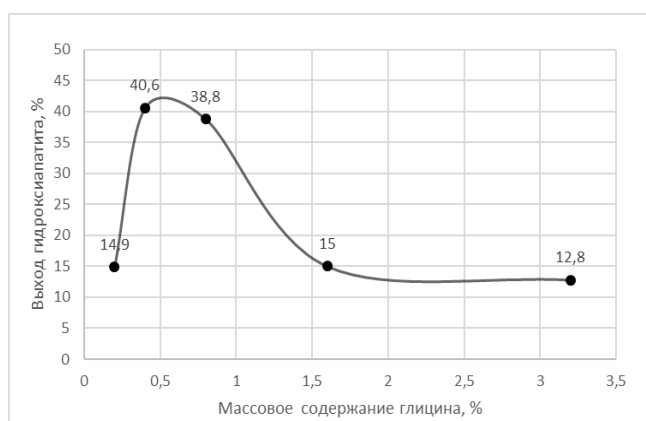


Рис. 2. Зависимость выхода гидроксиапатита от массового содержания глицина в реакционной системе.

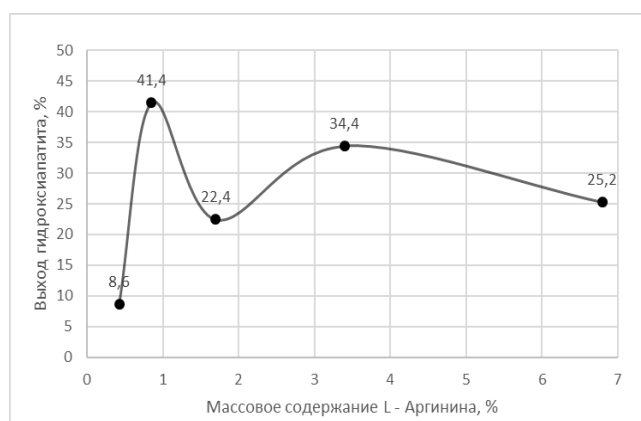


Рис. 3. Зависимость выхода гидроксиапатита от массового содержания L – аргинина в реакционной системе.

Растровая электронная микроскопия полученного гидроксиапатита показала различия в морфологии кристаллитов (рис.4). В реперной реакции без участия аминокислот кристаллиты гидроксиапатита представляют собой агрегаты из субмикронной фракции хлопьевидной, округлой формы. В реакции с

участием глицина в количестве 1,6 масс. % кристаллиты приобретают призматическую, более вытянутую форму. Таким образом продемонстрировано влияние аминокислот на морфологию кристаллитов гидроксиапатита.

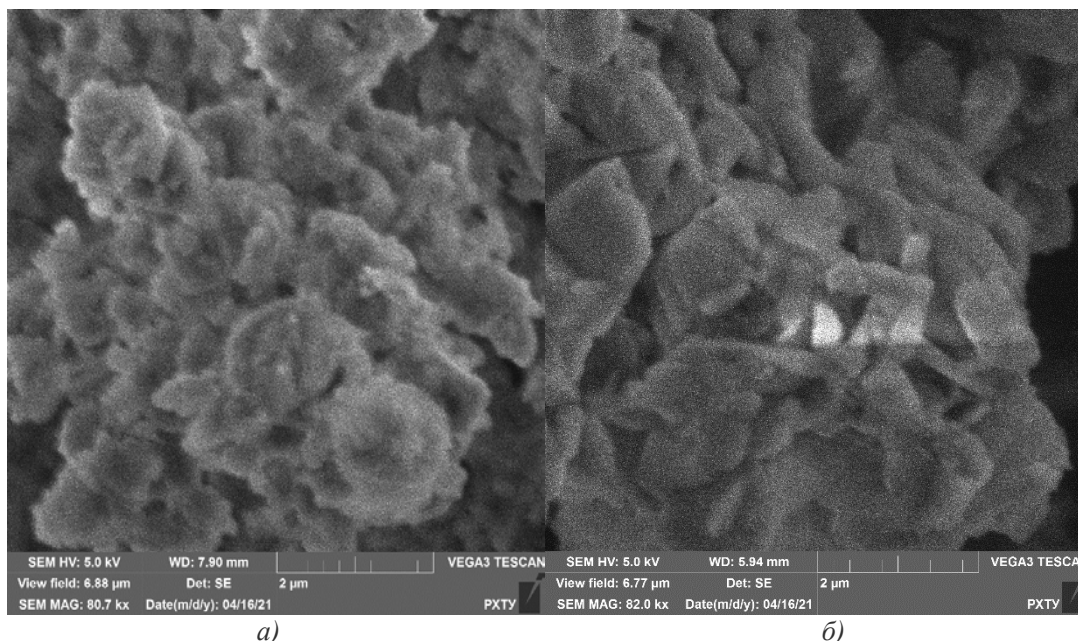


Рис. 4. SEM гидроксиапатита: а - полученного по реакции  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{CaCO}_3$ , 80700x; б – полученного по реакции  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{CaCO}_3 + \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  с содержанием глицина 1,6 масс. % в реакционной системе, 82000x.

#### Выводы:

- 1) Критическая концентрация мицеллообразования для L – Аргинина в водных растворах была найдена кондуктометрическим методом и составила 0,09 масс.%.  
2) Во всех проведенных синтезах был получен гидроксиапатит в количестве от 8,6% до 56,2%.  
3) Максимальный выход гидроксиапатита в количестве 41,4% наблюдается при 0,4 масс. % содержания глицина в системе и 40,6% при 0,85 масс. % содержания L – аргинина.  
4) Продемонстрировано влияние присутствия аминокислот на морфологию кристаллитов гидроксиапатита.

#### Список литературы

1. Пат. 2 272 661 Российская Федерация МПК А61Q 11/00 А61K 8/18. Зубная паста для лечебно-профилактической обработки эмали зубов и способ обработки эмали зубов / С.А. Холодов; заявитель и патентообладатель С.А. Холодов. - № 2005108034/15; заявл. 22.03.2005; опубл. 27.03.2006.
2. Боровский Е. В., Леонтьев В. К. Биология полости рта. М. - Мед. Книга; Н. Новгород: Изд-во НГМА, 2001

3. Шашкина Г.А., Сорец В.Ф. Гидроксиапатит биогенный - аналог минеральной части костной ткани // Медицина экстремальных ситуаций. 2017. №1 (59). – С. 101-104.
4. Akhmetshin ED & Vorobyova YD, 2019. "Prospects for Regeneration Solid Tooth Tissues by Synthesis of Biocompatible Hydroxyapatite in Reactions with Non-Toxic Components," Biomedical Journal of Scientific & Technical Research, Biomedical Research Network+, LLC, vol. 23(1), pages 17105-17109, November.
5. Zhibarev, A.M., Akhmetshin, E.A. & Zharikov, E.V. Synthesis of hydroxyapatite for bioactive coatings. Russ. J. Inorg. Chem. 58, 1408–1411 (2013).
6. Пат. 2 505 479 Российская Федерация МПК А61К 6/033 С01В 25/32 С01F 11/00. Способ получения гидроксиапатита / Ахметшин Э.А., Жариков Е.В., Жибарев А.М.; заявитель и патентообладатель Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева. - № 2012127068/05; заявл.: 28.06.2012; опубл. 27.01.2014.

УДК 553.085

Ахметшин Э.А., Шагалова Ю.С.

## КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ВЫБОР РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОСЫРЬЯ БЕРИЛЛА МАЛЫШЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

**Ахметшин Эдуард Анварович**, ассистент кафедры химии и технологии кристаллов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.  
**Шагалова Юлия Сергеевна**, студентка 4 курса бакалавриата факультета технологий неорганических веществ и высокотемпературных материалов; [Julia.Shagalova@yandex.ru](mailto:Julia.Shagalova@yandex.ru).

*В публикации рассматривается механизм и кинетика процессов химического травления минеральных ассоциатов берилла в различных травителях. Так, например, обработка флогопита  $H_2O_2$  приводит к его дезинтеграции в водных растворах, а травление плагиоклаза чистой  $HF$  способствует удалению 36% массы образца в сутки. Использование растворов прочих кислот для травления плагиоклаза приводит к пассивированию поверхности и затуханию реакции. Постадийная обработка итупных проб берилла  $H_2O_2$  (конц. 35%) и травления смесью  $HNO_3$  (конц. 97,5%) с  $H_2SO_4$  (конц. 92%) позволяет удалять в среднем 3% массы минеральных ассоциатов берилла в сутки. Ключевые слова: химическое травление, берилл, изумруд, обогащение, кинетика химической реакции.*

## KINETICS OF CHEMICAL REACTIONS AND SELECTION OF REAGENTS FOR ENRICHMENT OF CRYSTAL RAW MATERIALS OF BERYLL OF THE MALYSHEVSKY DEPOSIT BY THE METHOD OF SELECTIVE CHEMICAL ETCHING

Akhmetshin E.A.<sup>1</sup>, Shagalova. Y.S.<sup>1</sup><sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The publication discusses the mechanism and kinetics of the processes of chemical etching of mineral associates of beryl in various etchants. For example, the treatment of phlogopite with  $H_2O_2$  leads to its layer-by-layer disintegration in aqueous solutions, and etching of plagioclase with pure  $HF$  facilitates the removal of 36% of the sample mass per day. The use of solutions of other acids for etching plagioclase leads to surface passivation and damping of the reaction. Stepwise processing of sample samples of beryl with  $H_2O_2$  (conc. 35%) and etching with a mixture of  $HNO_3$  (conc. 97.5%) with  $H_2SO_4$  (conc. 92%) allows removing up to 3% of the mass of mineral associates of beryl per day.*

*Key words: chemical etching, beryl, emerald, enrichment, kinetics of a chemical reaction.*

**Введение**

Современное промышленное извлечение ювелирного берилла и изумруда на Малышевском месторождении является многоэтапным и включает в себя циклы дробления и грохочения [1], которые приводят к формированию механических трещин, существенно снижающих ювелирное качество извлекаемого кристаллооптического сырья [2]. В среднем, при обогащении утрачивается до 70-80% ювелирного качества берилла за счет формирования вторичных трещин и повреждения целостности кристаллосырья [3]. Таким образом, появляется необходимость в разработке методов нетравматичного извлечения кристаллосырья. Одним из таких методов может быть метод избирательного химического травления, который основан на процессах растворения и выщелачивания минералов пустой породы и нежелательных минералов-примесей, тогда как целевой продукт – извлекаемое кристаллосырье – не подвергается воздействию реагентов.

При выборе травителя для избирательного химического травления должны учитываться такие факторы, как структура и состав растворяемого минерала, концентрации используемых реагентов, а также их физико-химические свойства, условия проведения эксперимента [4]. Кроме того, в теории топохимической адсорбции, при травлении кристаллов, адсорбция и химические реакции на поверхности также

учитываются как этапы, определяющие скорость травления.

При адсорбции ионов или молекул реагента на поверхности кристалла образуются адсорбированные комплексы, которые впоследствии диссоциируют на продукты реакции. Последующие реакции между кристаллом и травителем зависят от устойчивости и растворимости продуктов реакции, образующихся на поверхности кристалла. Если продукты реакции малорастворимы, то происходит их накопление на поверхности кристалла и процесс растворения прекращается. Чаще всего это происходит в растворах с высокой концентрацией кислот или в вязких растворах. Если продукты реакции имеют высокую растворимость, то толщина слоя, состоящего из данных продуктов, уменьшается, а процесс растворения идет быстрее [5]. В качестве методов борьбы с пассивированием поверхности при травлении можно использовать повышение температуры реакционной среды, а также разбавление растворов. Однако данные методы имеют существенные минусы, а именно: усложнение технологического процесса, связанное с изменением термодинамических условий эксперимента, а также значительное уменьшение скорости процесса из-за снижения концентрации растворов.

**Экспериментальная часть**

Для определения минеральных ассоциаций берилла Малышевского месторождения были исследованы

штучные пробы в количестве 12 штук весом от 120 до 3500 гр. и проведены стереологические и кристаллооптические исследования, с последующим уточнением минерального состава рентгенофазовым анализом. Результаты исследований показали, что наиболее часто в пробах встречались берилл (5-70%) и флогопит (5-72%), а также отмечались нерегулярные ассоциаты берилла - плагиоклаз (5-70%), кварц (15-50%), флюорит (5-10%), фенакит (8%), молибденит (2%) и амфибол (5%) [6].

Для разработки технологии избирательного химического травления выбраны следующие реагенты: HF (конц. 35%, ХЧ), HCl (конц. 36%, ХЧ), HNO<sub>3</sub> (конц. 97,5%, ХЧ), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (конц. 65%, ЧДА), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц. 92%, ХЧ), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (конц. 35%, Ч), CH<sub>3</sub>COOH (конц. 97% «ледяная», ХЧ). HF, HCl и HNO<sub>3</sub> являются наиболее универсальными и активными травителями. HF и HCl подходят для травления силикатов, а также HF подходит для травления кварца. Кроме того, большинство солей HCl хорошо растворимы, что позволяет не накапливать

продукты травления на поверхности минерала. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>COOH не являются сильными кислотами, однако, в комбинациях с таковыми, а также при нагревании, они могут оказаться активными травителями. Предполагается, что химическая и механическая устойчивость слоистых силикатов (в том числе флогопита) будет снижаться при взаимодействии с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> из-за разрушения водородных связей между слоями флогопита и их гидратации [7].

Для проведения эксперимента были отобраны и взвешены образцы минералов, входящих в состав штучных проб. В качестве травителей использовались как собственно кислоты, так и их смеси друг с другом. Изменение массы образцов в процессе травления фиксировалось через контрольные промежутки времени (исходные, 30 мин., 1, 2, 3, 24 часа). В качестве примера приведены результаты измерений по процессу травления флогопита (Таблица 1, Таблица 2) и плагиоклаза (Таблица 3).

Таблица 1. Результаты травления флогопита в концентрированных кислотах.

Травитель	Исходный вес, г	Время травления (ч) и вес образцов (г)					Потеря массы, %
		0,5	1	2	3	24	
HF	1,93	1,95	1,94	1,89	1,9	1,92	0,52
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,56	2,6	0,45	2,44	2,4	2,4	6,25
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,89	0,91	0,89	1,08	0,9	0,84	5,62
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,78	1,81	1,52	1,51	1,47	1,29	27,53
HNO <sub>3</sub>	1,47	1,48	1,46	1,44	1,42	1,42	3,40
CH <sub>3</sub> COOH	2,19	2,21	2,2	2,18	2,15	2,14	2,28

Таблица 2. Результаты травления флогопита в смеси концентрированных кислот.

Травитель	Исходный вес, г	Время травления (ч) и вес образцов (г)				Потеря массы, %
		0,5	1	2	24	
HF+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,32	2,36	2,34	2,32	2,18	6,03
HF+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,43	2,09	2,08	2,10	2,09	13,99
HF+CH <sub>3</sub> COOH	2,05	2,03	2,03	2,02	2,06	-0,49
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,04	2,09	2,04	2,03	2,02	0,98
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +HNO <sub>3</sub>	1,59	1,48	1,44	1,43	1,38	13,21
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub> COOH	1,52	1,49	1,49	1,49	1,48	2,63
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +HNO <sub>3</sub>	2,10	1,99	1,98	1,98	1,95	7,14
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub> COOH	2,36	2,37	2,33	2,33	2,32	1,69
HNO <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> COOH	1,45	1,44	1,44	1,44	1,42	2,07

На графиках зависимости изменения массы образцов флогопита (Рис. 1) и плагиоклаза (Рис. 2) от времени при травлении серной кислотой можно заметить, что в начале травления происходит повышение массы и замедление скорости реакции из-за пассивирования поверхности образцов.

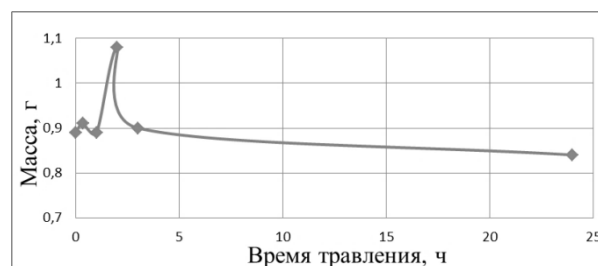


Рис. 1. Изменение массы образца флогопита при травлении концентрированной серной кислотой.

Таблица 3. Результаты травления плагиоклаза в чистых концентрированных кислотах.

Травитель	Исходный вес, г	Время травления (ч) и вес образцов (г)					Потеря массы, %
		0,5	1	2	3	24	
HF	1,78	1,73	1,68	1,65	1,61	1,15	35,39
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,57	3,8	3,84	3,84	3,85	3,85	-7,84
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,91	0,94	0,96	0,96	0,94	1,22	-34,07
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,69	2,72	2,73	2,72	2,72	2,71	-0,74
HNO <sub>3</sub>	2,01	2,03	2,04	2,03	2,03	2,02	-0,50
CH <sub>3</sub> COOH	1,06	1,11	1,09	1,086	1,086	0,96	9,43

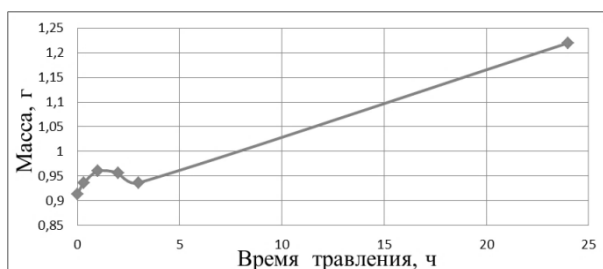


Рис. 2. Изменение массы образца плагиоклаза при травлении концентрированной серной кислотой.

Оценка изменения качества поверхности образцов до и после травления проводилась как визуально, так и с помощью сканирующей электронной микроскопии. В качестве примера приведены изображения поверхности образца флогопита (Рис. 3 и Рис.4).

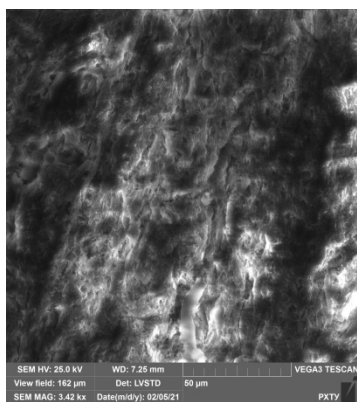


Рис. 3. Изображение поверхности исходного образца флогопита, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии.

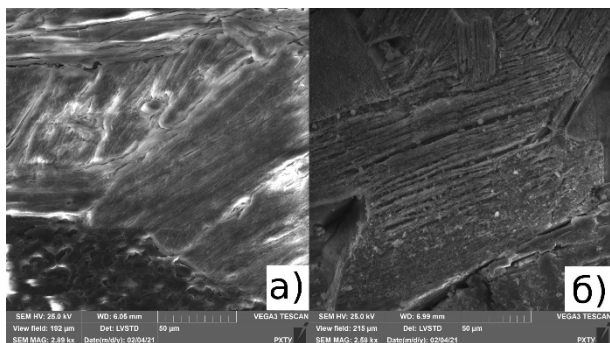


Рис. 4. Изображения поверхности образца флогопита, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии: а) – образец после

обработки H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; б) – образец после обработки кислотным травителем.

На изображениях можно заметить, что после обработки образца флогопита пероксидом водорода произошло «разрыхление» его слоев и образование микротрещин (Рис. 4, а)). Последующее травление в кислотном растворе привело к разрушению флогопита (Рис. 4, б)) за счет проникновения травителя в образовавшиеся трещины и дальнейшей дезинтеграции. Чистые кислоты незначительно травят флогопит, однако скорость травления существенно снижается после 60 мин. Вероятно, происходит пассивирование поверхности образцов, из-за чего процесс химического взаимодействия практически полностью прекращается. Заметным отличием обладает только фосфорная кислота, которая образует кислые соли К и Mg с высокой растворимостью. Все смеси кислот хорошо травят флогопит, пассивирование поверхности практически не наблюдается. Скорость травления флогопита в смесях фтороводородной и минеральной кислот выше, чем при травлении чистой HF. Также активными травителями оказались смесь H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+HNO<sub>3</sub> (потеря массы 13% /сутки) и смеси соляной кислоты (до 20% потери массы/сутки).

В результате обработки плагиоклаза раствором пероксида водорода, а также травления в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> наблюдалось повышение массы образцов, а также затухание скорости реакции, вероятно, в связи с накоплением водонерастворимых продуктов травления и пассивирования поверхности. Наиболее высокая скорость травления плагиоклаза была замечена при травлении чистой HF (потеря массы 36%/сутки), а также смесью HF+CH<sub>3</sub>COOH (потеря массы 8%/сутки). HF подходит в том числе для травления частично дезинтегрированного флогопита и нерегулярных минеральных ассоциатов берилла. Однако на сам берилл HF и ее смеси оказывают агрессивное воздействие: при выдержке образцов в растворе более двух часов на поверхности отмечается образование ямок и каналов травления [6]. На Рис. 5 и Рис. 6 представлены изображения образца берилла в штупе до и после травления.



Рис.5. Пример образца берилла Мальшевского месторождения до травления. Флогопит – светло-серое поле, берилл – серое поле.



Рис.6. Пример образца берилла Мальшевского месторождения после травления комбинированным травителем, состоящим из концентрированных растворов  $H_2O_2$ ,  $HCl$  и  $H_2SO_4$  (время травления составило 72 часа): частично стравленный флогопит – тёмно-серое поле, накопленные продукты травления – белое поле, частично обнаженный берилл – серое поле.

На основании полученных результатов травления минеральных ассоциатов берилла была разработана схема травления берилла в штупе:

1. Предварительная выдержка образцов в  $H_2O_2$  в течение 48 часов. Далее промывка и сушка.
2. Травление в смеси  $H_2SO_4+HNO_3$  в соотношении 1:1 в течение 48 часов, затем промывка и сушка.
3. Финишная промывка мойкой высокого давления и механическое удаление остаточных продуктов реакции.
4. В случае неудовлетворительного результата - повтор всех стадий.

Способ травления минеральной ассоциации зависит от состава штупных проб. К примеру, в случае если в образце присутствует плагиоклаз, предложенная схема может быть дополнена стадией погружения образца в раствор HF на 2 часа.

Данная схема позволяет удалять до 3% массы вмещающей породы берилла в сутки, не накапливая при этом продукты реакции на поверхности [8].

### Выводы

1. Обработка флогопита раствором пероксида водорода (конц. 35%) существенно снижает прочностные характеристики флогопита. Кроме того, высокую скорость травления флогопита показала фосфорная кислота (потеря массы 27,53%/сутки).

2. Плагиоклаз и прочие нерегулярные минеральные ассоциаты берилла, а также частично дезинтегрированный флогопит эффективно удаляются чистой фтороводородной кислотой и ее смесями с азотной и уксусной кислотами. Данные травители позволяют эффективно удалять вмещающую берилл горную массу, не накапливая на поверхности продукты травления, однако время выдержки в данных растворах не должно превышать 2 часа, после которых и на берилле отмечаются следы травления.

3. На основании полученных результатов была разработана схема травления штупных проб берилла, заключающаяся в поэтапной обработке  $H_2O_2$  (конц. 35%) и травлении комбинированным травителем, состоящим из  $HNO_3$  (конц. 97,5%) и  $H_2SO_4$  (конц. 92%). Подобранные травители позволяют удалять в среднем 3% массы минералов вмещающей породы, не взаимодействуя при этом с целевым продуктом – бериллом и не накапливая продукты реакции на поверхности образца.

### Список литературы

1. Цыпин Е. Ф. Информационные методы обогащения полезных ископаемых: учебное пособие / Е. Ф. Цыпин; Урал. гос. горный ун-т. – Екатеринбург : Изд-во УГГУ, 2015. – 206 с.
2. Гореленкова Т.С. Облагораживание изумрудов // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. – 2016. – № 1. – с. 57-62
3. Семёнов В.Б. Изумруд в производственном цикле добычи и обогащения берилла государственного горно-металлургического комбината: утрата позиций. 1931-1951 // Уральский геологический журнал. – 2002. – № 2 (26). – с. 157-171
4. Сангвал К. Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение: Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. — 492 с.
5. Дьяченко А.Н. Химическая кинетика гетерогенных процессов: учебное пособие / А.Н. Дьяченко, В.В. Шагалов; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 102 с.
6. Ахметшин Э.А. Травление минеральных ассоциатов природных бериллов Мальшевского месторождения [Текст]: отчет о НИР / исполн.: Ахметшин Э.А.
7. Хохуля М.С., Маслова М.В., Герасимова Л.Г. Влияние водной среды на структуру и технические свойства кристаллов флогопита в условиях его длительного хранения // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2013. – №2. – с. 180-192
8. Ахметшин Э. А., Пузырёва Ю. Н. Способ травления сырья ювелирного берилла методом избирательного химического травления [Текст] : пат. 2661134С1 Рос. Федерация : МПК C22B35/00 / заявл. 29.11.17; опубл. 11.07.18.



УДК 628.161.2

Бессолова Ю.А., Почиталкина И.А., Артамонов А.В.

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ СТОКОВ

**Бессолова Юлия Александровна**, аспирантка кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Почиталкина Ирина Александровна**, профессор кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: [pochitalkina@list.ru](mailto:pochitalkina@list.ru); Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

**Артамонов Александр Владимирович**, начальник Комплексного отдела международных связей, научно-технической информации и промышленной экологии, АО «НИУИФ»; к.т.н., доцент кафедры химических технологий ФГБОУВО «Череповецкий государственный университет», Череповец

*Исследован процесс нейтрализации в системе CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O. В области низких концентраций 5,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при температурах 25 и 60 в неравновесных условиях изучены особенности осаждения фосфатов кальция. Установлена связь между условиями процесса кристаллизации и физико-химическими свойствами фосфатов кальция из разбавленных растворов при прочих равных условиях.*

**Ключевые слова:** кристаллизация фосфатов кальция, нейтрализация, осадки, разбавленные растворы, химическое взаимодействие, технология, очистка сточных вод

## CRYSTALLIZATION PECULIARITIES IN THE CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O SYSTEM UNDER ACID WASTEWATER NEUTRALIZATION

Bessolova Y.A., Pochitalkina I.A., Artamonov A.V

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

*Neutralization process in the CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O system has been investigated. The precipitation peculiarities of calcium phosphates in low concentrations of 5.5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at 25 and 60 °C temperatures in nonequilibrium conditions have been studied. A connection between the conditions of the crystallization process and the physicochemical properties of calcium phosphates from dilute solutions under other equal conditions has been established.*

**Key words:** crystallization of calcium phosphates, neutralization, precipitation, dilute solutions, chemical interaction, technology, wastewater treatment.

Российская Федерация является крупнейшим в мире производителем экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) и минеральных удобрений на ее основе. Мощность этих производств составляет 3008,8 тыс.т/год [1]. Основным недостатком эксплуатируемых технологий является наличие сточных вод, содержащих примеси соединений фосфора, фтора, кремния и др. [2] Суммарный объем кислых стоков, поступающих на нейтрализацию из производства ЭФК и производства минеральных удобрений составляет 350-400 м<sup>3</sup>/час. Концентрации компонентов, входящих в состав сточных вод и их соотношение изменяются в зависимости от исходного сырья, применяемой технологии его переработки и времени года. По этим причинам содержание контролируемых компонентов колеблется в широких пределах: фтора (F<sup>-</sup>) 0,6 - 4,0 г/дм<sup>3</sup>, фосфора (в пересчете на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 10 - 15 г/дм<sup>3</sup>, взвешенных веществ 0,1 - 1,5 г/дм<sup>3</sup> [3].

Технологический процесс обезвреживания кислых стоков предприятий основан на их нейтрализации кальцийсодержащим реагентом с осаждением примесей в виде малорастворимых

соединений и дальнейшем их размещении на полигоне. Образующийся шлам представлен смесью различных фаз фосфатов и фторида кальция, что затрудняет выбор направления его дальнейшей утилизации.

Цель работы: усовершенствование традиционной технологии очистки сточных вод заключающейся в сокращении объемов образующегося шлама и получении осадка заданного состава.

Для достижения поставленной цели необходимо изучение процесса нейтрализации системы CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O в области малых концентраций и влияние технологических параметров на свойства образующихся фосфатов кальция.

На основе дистиллированной воды и фосфорной кислоты приготовлены модельные растворы с диапазоном концентраций P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до 5,5% (масс.) (таблица 1), соответствующие реальным стокам предприятия, на которых в лабораторных условиях исследован процесс их нейтрализации известковым молоком концентрацией 9% в пересчете на Ca(OH)<sub>2</sub>.

Таблица 1 - Характеристика модельных растворов, использованных в экспериментах

№ модельного раствора п/п	Концентрация P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в растворе	
	%	г/дм <sup>3</sup>
Модельный раствор 1	0,8	8,43
Модельный раствор 2	1,1	11,42
Модельный раствор 3	1,8	18,14
Модельный раствор 4	2,2	21,80
Модельный раствор 5	3,2	31,99
Модельный раствор 6	3,3	33,10
Модельный раствор 7	4,0	39,76
Модельный раствор 8	4,2	42,37
Модельный раствор 9	5,3	52,95
Модельный раствор 10	5,5	54,57

Лабораторные эксперименты проводились в изотермических условиях при температуре 25 и 60°C. Твердая фаза, полученная при нейтрализации суспензий (T=25 °C), исследована методом рентгенофлуорисцентного анализа. По его результатам установлено, что фаза монокальцийфосфата образуется при pH менее 4 и является неустойчивой.

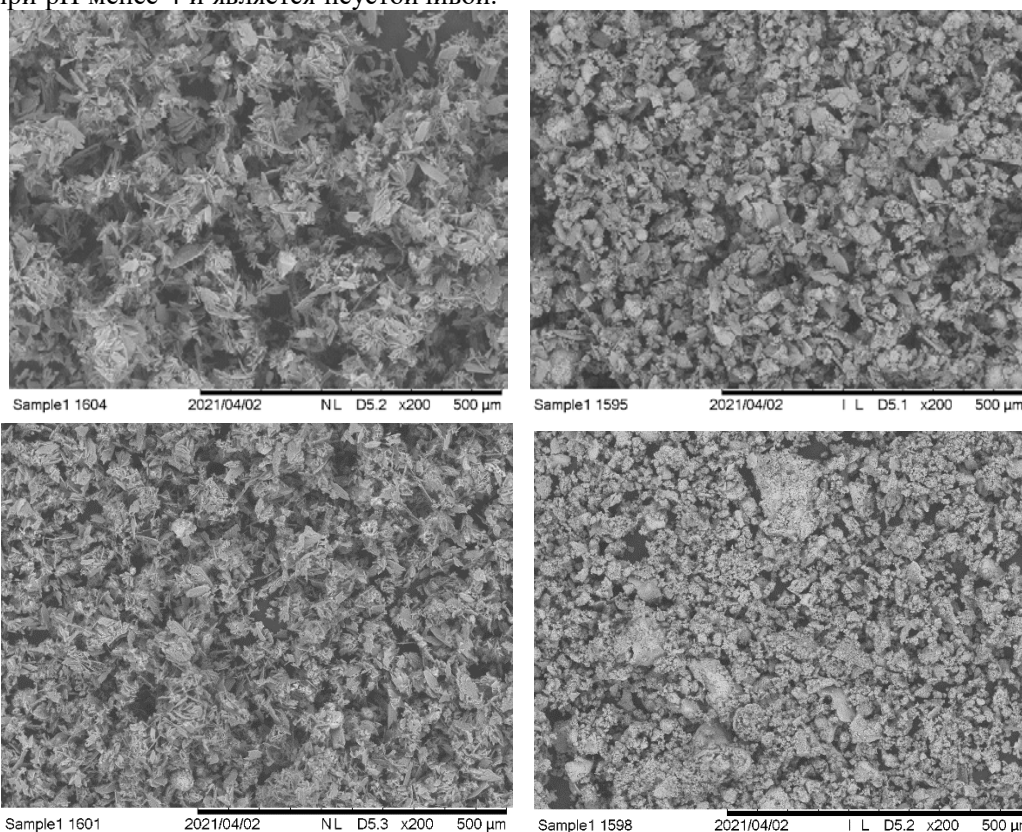


Рисунок 2 – Микрофотографии образцов осадка процесса нейтрализации 1% фосфорной кислоты при различных температурных условиях. Верхний рисунок (справа налево) 1) pH=5,5 25°C 2) pH=5,4 60°C Нижний рисунок (справа налево) 3) pH=8,2 25°C 4) pH=8,0 60°C

Наличие 19,1 масс.% Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O в осадке объясняется его инконгруэнтным растворением и дальнейшей перекристаллизацией в брушит.

В условиях нейтрализации модельных растворов при температуре 60°C появление фазы Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*xH<sub>2</sub>O отмечается при pH=5,0-6,0. На рис. 1 представлен процесс нейтрализации модельного раствора С (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)=42,37 г/дм<sup>3</sup>, при указанных температурах.

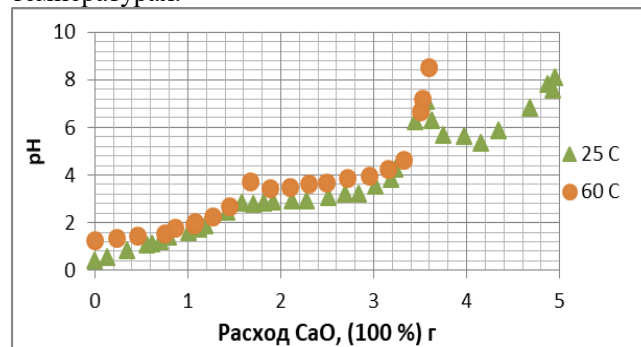


Рисунок 1 – Кривая изменения pH процесса от расхода известкового молока

При увеличении значения pH в процессе нейтрализации отмечается изменение морфологии частиц. На микрофотографиях осадка, полученного при pH= 4 и pH=5,5, видны кристаллы по виду и размеру характерные для дикальцийфосфата. Наряду с ними в осадке присутствуют агрегаты различного размера, состоящие из мельчайших частиц, которые на наш взгляд, соответствуют трикальцийфосфату (рис.2).



Размеры частиц в процессе седиментации изменяются от 0,05 до 100 мкм, среднее значение размера частиц составляет 22,6 мкм. На кривых интегрального распределения частиц по размерам отмечен пик с характерными размерами частиц 10-20 мкм. С ростом значения водородного показателя отмечается увеличение массовой доли частиц размером фракции от 0,1-5 мкм.

Рассмотрен процесс извлечения различных фаз фосфатов кальция из модельных растворов, состав которых идентичен составу сточных вод производства минеральных удобрений. Исследовано влияние температуры и кислотности среды на фазообразование в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ . При этом установлена возможность получения осадка с заданными химическим и фазовыми составами, что решит вопрос его дальнейшей утилизации. Установлено, что увеличение температуры процесса нейтрализации способствует увеличению скорости кристаллизации трикальцийфосфата при более низких значениях pH. Исследование осадков методом сканирующей электронной микроскопии показало, что полученные данные находятся в согласии с данными РФА.

#### Список литературы:

1. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С.Д. Эвенчика и А.А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
2. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 47-2017 «Системы обработки (обращения) со сточными водами и отходящими газами в химической промышленности»
3. Дормешкин О.Б. Особенности образования и старения осадков в процессе нейтрализации в системе  $\text{CaO} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  // ВЕСЦ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ. – 2016. - №1. – с.94-99.
4. ПНД Ф ПНД Ф 14.1:2:4.248-07 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций ортофосфатов, полифосфатов и фосфора общего в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом. – М., 2007 (изд.2016 г.).
5. ПНД Ф 14.1:2:4.270-2012 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации фторид-ионов в питьевых, природных и сточных водах потенциометрическим методом. – М., 2012.
6. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч.1, изд. 4-е, испр.Л., Изд-во «Химия», 1974.

УДК 547.1'13: 535.372

Бусыгина А.В., Дзагаштова Д.Р., Новикова Т. Д., Рунина К.И., Маякова М.Н., Петрова О.Б.

## ПОРОШКОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА ЛАНТАНА И 8-ОКСИХИНОЛЯТА ЛИТИЯ

**Бусыгина Анастасия Викторовна**, студент 1-ого курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов, факультет ТНВиВМ, lasciateognisperanza79@gmail.com;

**Дзагаштова Динара Ратмировна**, студент 1-ого курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов, факультет ТНВиВМ, dinara120303@mail.ru;

**Новикова Таисия Дмитриевна**, студент 1-ого курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов, факультет ТНВиВМ, ;

**Рунина Кристина Игоревна**, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;

**Маякова Мария Николаевна**, к.х.н., научный сотрудник Лаборатории спектроскопии кристаллов и стекол Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия;

**Петрова Ольга Борисовна**, д.х.н., доцент, профессор кафедры химии и технологии кристаллов.

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*Синтезированы органо-неорганические люминесцентные гибридные материалы в системе (LaF<sub>3</sub>+Liq) твердофазным методом и методом соосаждения из водно-спиртовых растворов. Исследована кристаллическая структура гибридных материалов и их спектрально-люминесцентные свойства. Показано, что в данной системе возможно получение гибридных материалов с широким гладким спектром люминесценции, существенно отличающимся от исходного Liq.*

**Ключевые слова:** гибридные материалы, соосаждение, твердофазный синтез, фторид лантана, 8-оксихинолят лития, люминесценция.

## POWDER HYBRID MATERIALS BASED ON LANTHANUM FLUORIDE AND LITHIUM 8-HYDROXYQUINOLATE

Busygina A.V., Dzagashtova D.R., Novikova T.D., Runina K.I., Mayakova\* M.N., Petrova O.B.

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

\* Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia

*Organo-inorganic luminescent hybrid materials have been synthesized in the (LaF<sub>3</sub> + Liq) system by the solid-phase method and by the method of co-precipitation from aqueous-alcoholic solutions. The crystal structure of hybrid materials and their spectral-luminescent properties have been investigated. It is shown that in this system is possible to obtain hybrid materials with a wide range of luminescence smooth, substantially different from the original Liq.*

**Keywords:** hybrid materials, co-precipitation, solid-phase synthesis, lanthanum fluoride, lithium 8-hydroxyquinolate, luminescence.

Исследования люминесцентных порошковых органо-неорганических гибридных материалов (ГМ), полученных в различных фторидных матрицах, показало перспективность подобных материалов и технологичность методов получения препаратов методами соосаждения из водно-спиртовых растворов и твердофазным синтезом [1-3]. В качестве матриц были использованы фториды свинца [1, 4] и кальция [2-3]. Настоящая работа посвящена ГМ на основе фторида лантана. Фторид лантана широко используется как матрица для люминесцентных наночастиц в биофотонике [5-6].

Важным фактором выбора LaF<sub>3</sub> была необходимость исследовать образование ГМ в системах фторидов с разной энергией связи. В [3] было показано, что в случае больших энергий связи

(CaF<sub>2</sub> ΔH<sup>обр</sup>= -1221 кДж/моль, на одну связь 610,5 кДж/моль) обменная реакция образования ГМ не происходит ни при механоактивации (перетирации) смеси фторида и органического компонента, ни при соосаждении. В случае маленьких энергий связи (PbF<sub>2</sub> ΔH<sup>обр</sup>= -677,0 кДж/моль, на одну связь 338,5 кДж/моль) обменная реакция образования ГМ происходит в обоих случаях. Фторид лантана занимает промежуточное положение – его ΔH<sup>обр</sup>= -1699 кДж/моль, однако на одну связь приходится 566,3 кДж/моль.

При соосаждении в качестве исходных материалов были взяты 8-оксихинолят лития, фторид аммония и нитрат лантана. Нитрат лантана растворяли в дистиллированной воде. Органический компонент Liq растворили в этаноле, смешивали с

раствором  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  и покапельно добавляли к раствору  $\text{NH}_4\text{F}$ . Происходит выпадение нерастворимого в воде белого осадка фторида лантана по реакции:



Осадок промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции дифениламина на нитрат-ионы. Полученные белые осадки сушили под лампой при температуре 40-50°C.

При твердофазном синтезе использовали порошки  $\text{LaF}_3$  и  $\text{Liq}$ , которые смешивали и перетирали в агатовой ступке, а затем термообработывали при 200, 300 и 400 °C.

Как при соосаждении, так и при твердофазном синтезе во всех случаях полученные порошки соответствуют  $\text{LaF}_3$ . Никаких посторонних фаз не обнаружено (рис.1). Пики на дифрактограммах ГМ, полученных соосаждением, заметно уширены, что соответствует меньшим размерам кристаллитов.

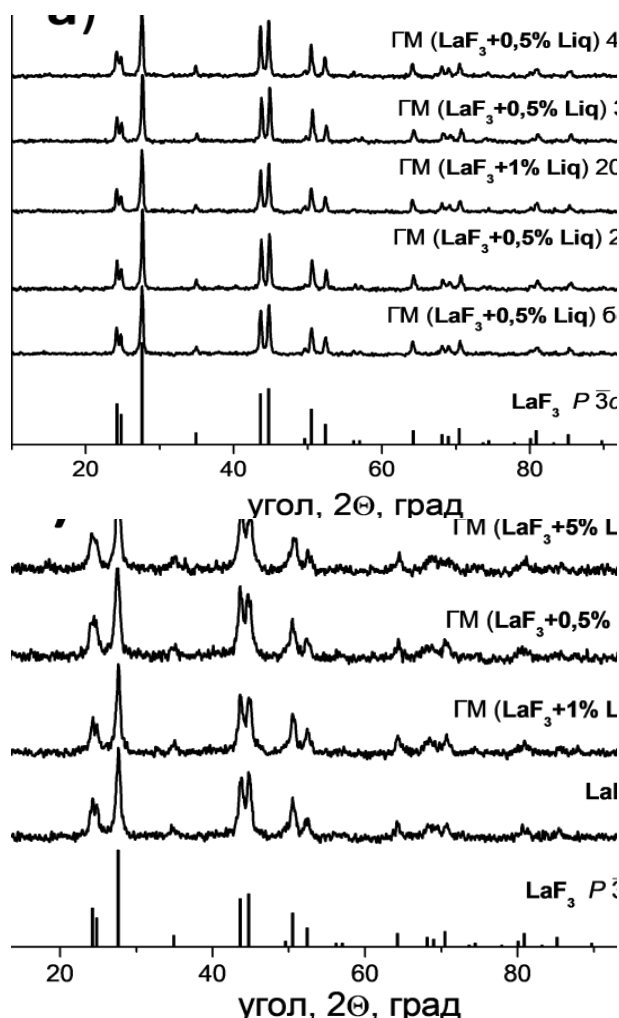


Рис. 1. Дифрактограммы полученных ГМ в сравнении с  $\text{LaF}_3$  (карточка 32-0483). а) твердофазный синтез, б) соосаждение.

Спектры люминесценции ГМ, полученных твердофазным методом (рис. 2), сильно зависят от температуры синтеза: при механоактивации (без термообработки) обменная реакция не происходит, при 200 °C начинается, при 300 °C достигает максимума, а при 400 °C спектр заметно искажается с

снижением интенсивности (на рис. 2 не показан). В результате синтеза, скорее всего, образуется три-(8-оксихинолят) лантана  $\text{Laq}_3$ . Это соединение описано мало [7-8], известно, что  $\text{Laq}_3$  имеет трис-хелатную октаэдрическую структуру и обладают зеленым цветом свечения, осадок имеет цвет от желтого до оранжевого. Можно предположить, что при 400 °C новые оптические центры подвергаются деструкции (рис. 2) причем возможно и смещение равновесия обратно к  $\text{Liq}$ . Можно предположить следующую обратимую обменную реакцию:

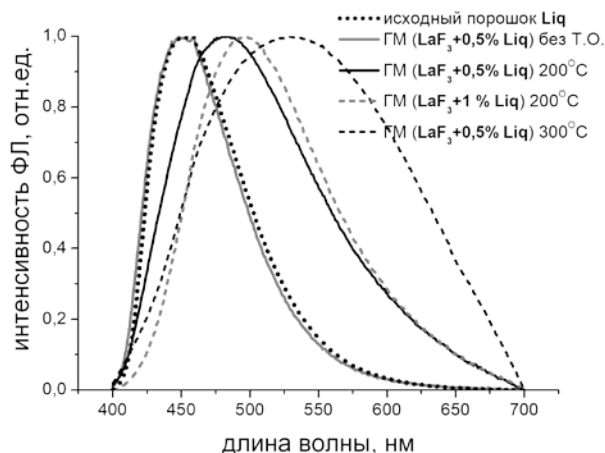
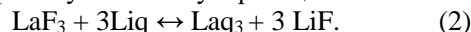


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции ГМ ( $\text{LaF}_3+\text{Liq}$ ), полученных твердофазным синтезом при различных температурах.  $\lambda_{\text{возб}}=370$  нм.

ГМ, полученные соосаждением, обладают интенсивной люминесценцией, с широким гладким спектром с 400 до 700 нм (рис. 3). Максимум спектра люминесценции 515-520 нм соответствует зеленому цвету (табл. 1). Однако за счёт большой ширины спектра цвет свечения близок к светло-зеленому, почти белому. Можно предположить следующую реакцию совместного осаждения:

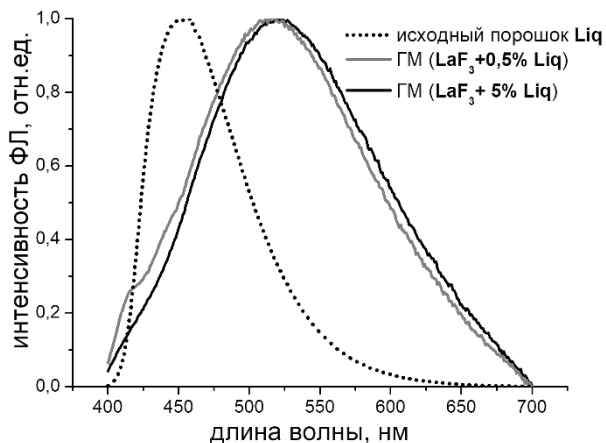
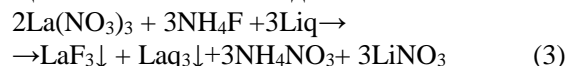


Рис. 3. Нормированные спектры люминесценции ГМ ( $\text{LaF}_3+\text{Liq}$ ), полученных соосаждением.  $\lambda_{\text{возб}}=370$  нм.

Интенсивность люминесценции ГМ с концентрацией Liq в 5% превосходит интенсивность люминесценции ГМ с 0,5% Liq, но не в 10 раз, а только в 1,3 раза. Это может произойти из-за того, что не весь Liq вступил в реакцию с образованием Laq<sub>3</sub>, а частично вымылся. Этот вывод подтверждает и то,

что интенсивность ГМ, полученных твердофазным синтезом, при тех же концентрациях введенного Liq, почти на порядок выше, чем у ГМ, полученных соосаждением, несмотря на то, что при твердофазном синтезе органический компонент подвергался действию высокой температуры.

Таблица 1 – Люминесцентные свойства ГМ с матрицей LaF<sub>3</sub>

№	Материал	$\lambda_{\max}$ , нм	FWHM, нм	Координаты цветности CIE, X – Y
1	Liq исходный порошок	453	78	0,1579 – 0,1542
2	Твердофазный синтез ГМ (LaF <sub>3</sub> +0,5% Liq) без Т.О.	451	78	0,1572 – 0,1425
3	Твердофазный синтез ГМ (LaF <sub>3</sub> +0,5% Liq) 200°C	482	125	0,2311 – 0,3221
4	Твердофазный синтез ГМ (LaF <sub>3</sub> +1 % Liq) 200°C	495	115	0,2462 – 0,3868
5	Твердофазный синтез ГМ (LaF <sub>3</sub> +0,5% Liq) 300°C	529	184	0,3297 – 0,4121
6	Соосаждение ГМ (LaF <sub>3</sub> +0,5% Liq)	515	148	0,2887 – 0,4039
7	Соосаждение ГМ (LaF <sub>3</sub> +5% Liq)	520	149	0,3047 – 0,4225

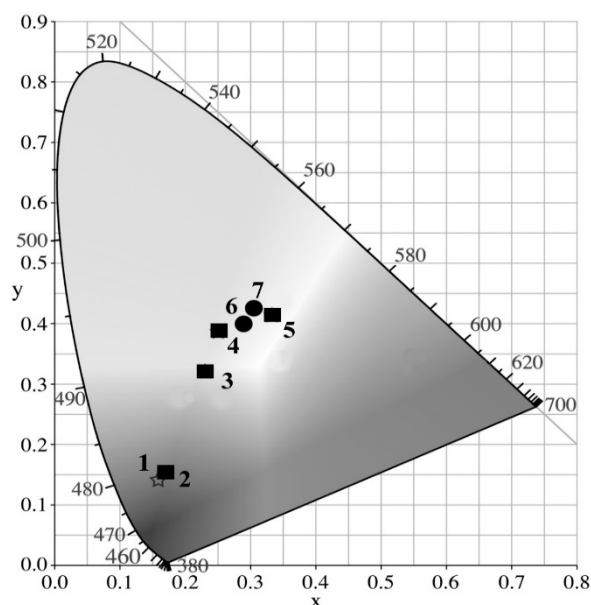


Рис. 4. Треугольник цветности с точками, соответствующими табл. 1:

- \* – Liq исходный порошок; ■ – ГМ(LaF<sub>3</sub>+Liq) полученные твердофазным синтезом;
- – ГМ(LaF<sub>3</sub>+Liq) полученные соосаждением.

Таким образом, наиболее близкие люминесцентные свойства проявляют ГМ, полученные соосаждением и твердофазным синтезом при 200-300 °С (табл. 1 и рис. 4). С точки зрения реакционной способности к обменным реакциям с Liq фторид лантана занял промежуточное место между фторидами свинца и кальция: реакция не идет при механоактивации, но идет при соосаждении

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 19-79-10003.

#### Список литературы

1. Runina K. I., Mayakova M. N., Taydakov I. V., et al. Luminescent hybrid materials based on metal-organic phosphors in PbF<sub>2</sub> powder and PbF<sub>2</sub>-containing glass matrix // Optical Materials – 2019 - V. 88 - P. 378-384.

2. 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.

3. Рунина К.И., Секачева А.Ю., Терехов В.А., Стрекалов П.В., Маякова М.Н., Петрова О.Б. Люминесцентные свойства и структура гибридных материалов на основе 8-оксихинолята лития и поликристаллического CaF<sub>2</sub> // Материалы XXVI Международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 2020. С 87–91

4. Runina K.I., Petrova O.B., Mayakova M. N., Khomyakov A.V., Zykova M.P., Avetissov I.Ch. Organo-inorganic luminescent hybrid materials based on lead fluoride and organic phosphors // Conference Proceedings 2019 IEEE 8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers CAOL\*2019. — V. 2019. — Sozopol, Bulgaria, 2019. — P. 457–460.

5. Rocha U., Kumar K.U., Jacinto C., Ramiro J., Saamano A.J., Sole J.G., Jaque D. Nd<sup>3+</sup> doped LaF<sub>3</sub> nanoparticles as self-monitored photo-thermal agents // Appl. Phys. Lett. – 2014 – V. 104 –P. 053703.

6. Ryabova A.V., Keevend K., Tsolaki E., Bertazzo S., Pominova D.V., Romanishkin I.D., Grachev P.V., Makarov V.I., Burmistrov I.A., Vanetsev A.S., Orlovskaya, E.O., Baranchikov A.E., Rahn M., Sildos I., Sammelselg V., Loschenov V.B., Orlovskii Y.V. Visualization of Nd<sup>3+</sup>-doped LaF<sub>3</sub> nanoparticles for near infrared bioimaging via upconversion luminescence at multiphoton excitation microscopy // Biomedical Photonics – 2018 – V.7, №1 – P. 4-12.

7. Белозерова О.А., Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Чердниченко А.Г. Синтез и исследование свойств 8-оксихинолятов циркония и металлов III подгруппы - материалов для органических электролюминесцентных структур // Успехи в химии и химической технологии – 2011 – Т. XXV. № 8 (124) – С. 80-83.

8. Near-Infrared Luminescent Lanthanide Complexes of Quinolinol Ligands: Structure/Properties Relationship. PhD thesis of: Flavia Artizzu Ciclo 2004-2007.

УДК 661.183.4:544.723.212

Варнавская А.Д., Фидченко М.М., Алехина М.Б

## АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ НА УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТАХ

*Варнавская Алика Дмитриевна, студент магистратуры 1 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.*

e-mail: [alika.varnavskaya@mail.ru](mailto:alika.varnavskaya@mail.ru)

*Фидченко Михаил Михайлович, аспирант 3 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.*

e-mail: [fidchenkomm@mail.ru](mailto:fidchenkomm@mail.ru)

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

e-mail: [mbalekhina@yandex.ru](mailto:mbalekhina@yandex.ru)

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

*Изучена адсорбция неионогенного поверхностно-активного вещества Неонол АФ 9-10 при 20°C на углеродно-минеральных материалах, полученных из природного алюмосиликата и шинной крошки, модифицирующей его поверхность углеродом для адсорбционных процессов очистки воды от органических примесей.*

**Ключевые слова:** *углеродно-минеральные адсорбенты, нанокмозиты на основе алюмосиликатов, адсорбция НПAB.*

## ADSORPTION TREATMENT OF WATER FROM NONIONIC SURFACTANTS ON CARBON-MINERAL ADSORBENTS

Varnavskaya A.D., Fidchenko M.M., Alekhina M.B.

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

*The adsorption of the nonionic surfactant Neonol AF 9-10 at 20 ° C on carbon-mineral materials obtained from natural aluminosilicate and tire crumbs, modifying its surface with carbon for adsorption processes of water purification from organic impurities, has been studied.*

**Keywords:** *carbon-mineral adsorbents, nanocomposites based on aluminosilicates, adsorption of nonionic surfactants*

Неионогенные поверхностно-активные вещества являются трудноудаляемыми компонентами смеси при очистке сточных вод. Так как данный класс ПАВ не диссоциирует в воде на ионы, необходимо прибегать к методам очистки, которые позволяют удалить молекулу поверхностно-активного вещества из раствора. Одним из таких методов является адсорбционная очистка сточных вод [1].

Для эффективной адсорбционной очистки от загрязнений органической природы используют углеродные материалы, такие как активированные угли, спектр которых на рынке адсорбентов очень широк. Активированные угли на сегодняшний день получают даже из отработанных материалов. Однако, наравне с углями можно использовать и композитные материалы, в состав которых входит углерод. В качестве пористой матрицы для таких адсорбентов могут являться природные глины. Преимуществами глин, по сравнению с другими адсорбентами, являются их доступность, дешевизна, наличие достаточных сырьевых ресурсов. В качестве источника углерода можно использовать дешевые материалы и отходы, такие как шинная крошка [2].

В работе исходными материалами для синтеза углеродно-минеральных адсорбентов (УМА) являлись монтмориллонитовая глина Борщевского месторождения (Калужская область) и шинная крошка, полученная путем механического измельчения отработанной автомобильной резины. Смесь глины и шинной крошки гранулировали в соотношении 75:25, полученные гранулы подвергали пиролизу в бескислородной среде при 350-800°C с шагом в 50°C.

Для изучения адсорбционных свойств углеродно-минеральных адсорбентов были получены изотермы адсорбции неионогенного ПАВ Неонол АФ 9-10 при 20°C на синтезированных образцах. Перед измерением образцы были дегидратированы при 105°C до постоянной массы. Остаточное содержание НПAB после адсорбции определяли спектрофотометрическим методом по заранее построенной калибровочной зависимости оптической плотности раствора от концентрации НПAB [3].

Изотермы избыточной адсорбции неионогенного ПАВ Неонол АФ 9-10 при 20°C на образцах углеродно-минерального адсорбента приведены на рис. 1.

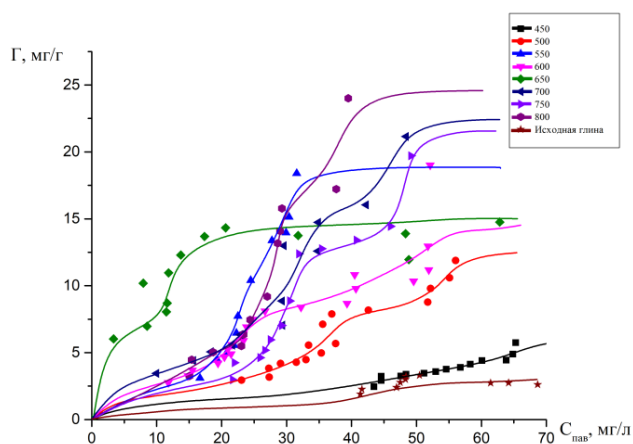


Рис. 1. Изотермы избыточной адсорбции неонотенного ПАВ Неонол АФ 9-10 при 20 °С на образцах углеродно-минерального материала, пиролизованных при различных значениях температуры.

Полученные результаты показали, что с ростом температуры пиролиза величина адсорбции НПВАВ на образцах адсорбентов увеличивается. Как следует из рисунка, изотермы адсорбции имеют две области: мономолекулярная сорбция и после завершения формирования плотноупакованного монослоя молекул ПАВ наблюдается дальнейшее увеличение адсорбции по механизму полимолекулярной адсорбции. Полученные адсорбенты имеют существенно большую сорбционную емкость по Неонолу АФ 9-10, чем исходный монтмориллонит, на котором величина адсорбции составила не более 3 мг/г.

На рис. 2 представлена изотерма избыточной адсорбции неонотенного ПАВ Неонол АФ 9-10 из водных растворов при 20 °С на образце УМА, пиролизованном при 650 °С. Это – один из самых гидрофобных образцов, среди полученных и исследованных нами. Содержание углерода в образце УМА-650 составило 43,8 мас. %. Здесь же для сравнения приведена изотерма адсорбции неонотенного ПАВ Неонол АФ 9-10 при 20 °С на активном угле F-300 [3].

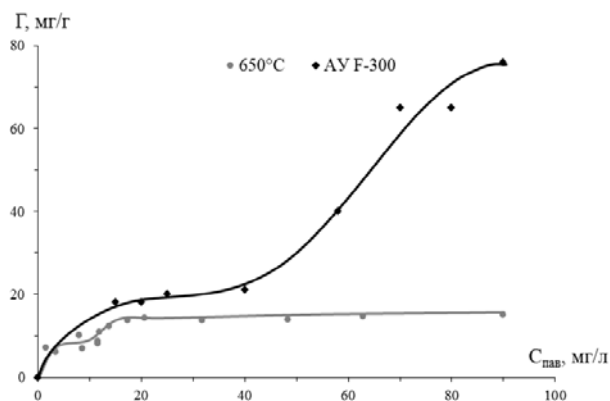


Рис. 2. Изотермы избыточной адсорбции Неонотенного ПАВ Неонол АФ 9-10 из водных растворов при 20 °С на углеродно-минеральном адсорбенте, полученном при температуре пиролиза 650 °С и активированном угле F-300 [3].

Как видно из рисунка, образец УМА-650 несколько уступает по емкости активированному углю F-300, однако он вполне может быть использован для адсорбционной очистки сточных вод от Неонотенного ПАВ Неонол АФ 9-10 и других ПАВ.

#### Список литературы

1. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 528 с.
2. Передерий М.А., Цодиков М.В., Маликов И.Н., Кураков Ю.И. Углеродные сорбенты из отходов утилизации шин // Химия твердого топлива. 2011. № 2. С. 37–44.
3. Учанов П.В. и др. Изучение равновесной адсорбции и кинетики поглощения активированными углями неонотенного ПАВ Неонол АФ 9-10 из водных растворов // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 9. С. 50–56.

УДК 546.02, 546.06

Воронина Е.Н., Зыкова М.П., Аветисов И.Х.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Li-Mo-O ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Воронина Елена Николаевна**, магистр 1 курса кафедры химии и технологии кристаллов;  
e-mail: lenavoronina8@gmail.com

**Зыкова Марина Павловна**, к.х.н, научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов;  
**Аветисов Игорь Христофорович**, д.х.н., профессор кафедры химии и технологии кристаллов;  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

*Молибдат лития является одним из перспективных сцинтилляционных материалов. Развитие технологии молибдата лития требует достоверных данных о фазовых равновесиях в соответствующих тройных системах. Методом графической термодинамики с использованием сведений о T-x проекциях бинарных и квазибинарных систем были построены 105 изотермических сечений для системы Li-Mo-O в интервале температур 440-2905 К.*

**Ключевые слова:** молибдат лития, полимолибдаты лития, фазовая диаграмма,  $Li_2MoO_4$ , сцинтилляционные материалы

## INVESTIGATION OF THE PHASE DIAGRAM LI-MO-O FOR SCINTILLATION MATERIALS TECHNOLOGY

Voronina E.N., Zykova M.P., Avetissov I.Ch.

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

*Lithium molybdate is a promising scintillation material. Technology of lithium molybdate requires reliable data on the phase equilibria in the corresponding ternary systems. 104 isothermal cross sections for the Li-Mo-O system in the temperature range 450-2905 K were constructed by the method of graphical thermodynamics using data on the T-x projections of binary and pseudobinary systems.*

**Keywords:** lithium molybdate, lithium polymolybdates, phase diagram,  $Li_2MoO_4$ , scintillation materials

Молибдат лития имеет широкую область применения и на сегодняшний день может стать достойной заменой графиту, который применяется в качестве анода в литий-ионных аккумуляторах [1]. Керамические материалы на основе  $Li_2MoO_4$  характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью, что позволяет использовать их в полосковых антеннах [2]. Еще одной областью применения керамики  $Li_2MoO_4$  являются сенсоры влажности окружающего воздуха [3]. Большую популярность молибдат лития получил в качестве материала детекторов в сцинтилляционных криогенных болометрах, которые используются для регистрации редких ядерных событий, таких как безнейтринный двойной бета-распад и поиск «темной материи» [4]. Основной проблемой применения молибдата лития в качестве сцинтилляционного материала является выращивание крупных монокристаллов с повышенным структурным совершенством. Для решения данной проблемы необходима технология, которая позволит получать исходный однофазный порошковый препарат молибдата лития в больших объемах и с необходимой чистотой. Построение теоретических изотермических сечений T-X-Y проекций P-T-X-Y диаграммы трехкомпонентной системы на основе данных о соответствующих бинарных и квазибинарных системах позволит получить информацию о

температурах и давлениях фазовых превращений в различных концентрационных участках диаграммы, что даст возможность провести целенаправленное экспериментальное исследование в области температур, необходимых для осуществления технологического процесса.

Трехкомпонентная система Li-Mo-O состоит из трех бинарных систем Li-O [5], Mo-O [6] и Li-Mo [7], а также из двух квазибинарных систем  $Li_2O - MoO_3$  [6,8] и  $Li_2O - MoO_2$  [6], все системы характеризуются неограниченной растворимостью в жидкой фазе.

Фазовая диаграмма бинарной системы Li-Mo построена на основе оценочных термодинамических данных и относится к типу диаграмм без химических соединений, с одной эвтектической реакцией, вырожденной по составу, находящейся вблизи чистого лития. Растворимость молибдена в литии крайне низкая [7].

В бинарной системе Li-O образуются два оксида, конгруэнтно плавящийся оксид  $Li_2O$  и инконгруэнтно плавящийся LiO, а также вблизи чистого лития наблюдается эвтектическая реакция, являющаяся вырожденной по составу [5].

Фазовая диаграмма Mo-O была построена на основании данных из источника [6]. Бинарная система характеризуется образованием 10 оксидов молибдена, а также наличием двух полиморфных переходов. В бинарной системе Mo-O протекает две



эвтектические реакции, одна вблизи  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , а другая вблизи чистого молибдена. Самыми стабильными оксидами молибдена являются ромбический  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  и моноклинный  $\delta$ - $\text{MoO}_2$ , данные соединения характеризуются конгруэнтным характером плавления. Оксид  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  существует в виде двух полиморфных модификаций, фаза  $\eta$ - $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  стабильна при высоких температурах, а  $\gamma$ - $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  при низких. Фаза  $\eta$ - $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  плавится инконгруэнтно с образованием  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  и жидкой фазы. Оксид молибдена  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  также плавится инконгруэнтно с образованием  $\delta$ - $\text{MoO}_2$  и жидкой фазы. Фаза  $\beta$ - $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  существует в ограниченном интервале температур, и при нагревании выше 1058 К разлагается на  $\eta$ - $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  и жидкость. Температура второго полиморфного перехода по различным литературным данным лежит вблизи 1038 К, при данной температуре триклинная фаза  $\xi$ - $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  переходит в моноклинную  $\beta'$ -фазу, которая существует в достаточно узком температурном диапазоне и плавится инконгруэнтно с образованием моноклинной фазы  $\beta$ - $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  и жидкости. Оксид молибдена  $\chi$ - $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$  также плавится инконгруэнтно с образованием  $\gamma$ - $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  и  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ . Оксид молибдена  $\theta$ - $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  плавится инконгруэнтно при температуре около 833 К с образованием  $\chi$ - $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$  и  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  (рис. 1), при температурах ниже 833 К дальнейшее образование новых соединений прекращается.

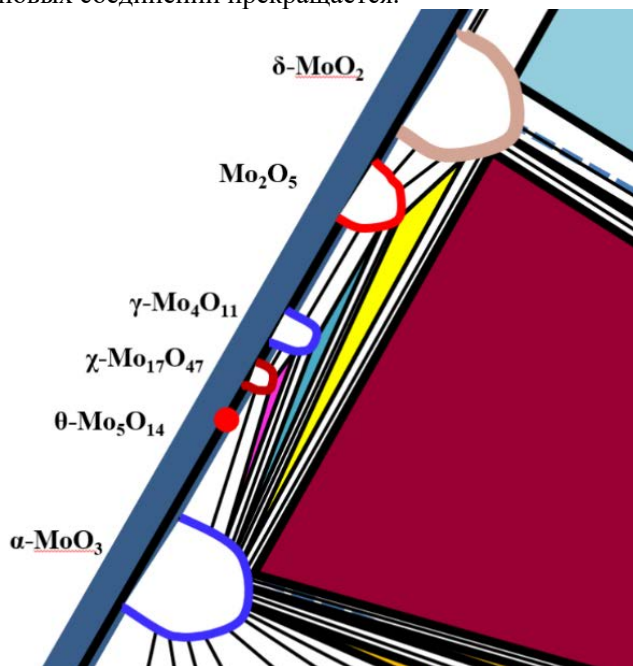


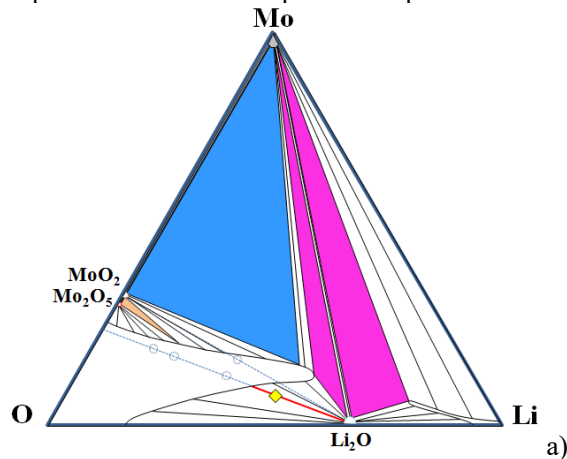
Рисунок 1 – Фрагмент P-T-X-Y системы Li-Mo-O при 833 К (для наглядности с увеличенным масштабом вблизи  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  и  $\delta$ - $\text{MoO}_2$ ).

Квазибинарная система  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{MoO}_3$  характеризуется наличием четырех химических соединений, сведения о температурах и характере плавления которых разнятся в различных источниках [6, 8]. При построении изотермических сечений T-X-Y проекции P-T-X-Y диаграммы Li-Mo-O было принято, что соединения  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ ,

$\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  и  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$  плавятся инконгруэнтно, а молибдат лития с химической формулой  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  единственный плавится без разложения при температуре около 978 К. Точных сведений о температуре плавления  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$  не существуют, однако известно, что плавление происходит не ниже 1223 К, поэтому при построении изотермических сечений данная температура была принята, как температура инконгруэнтного плавления. В системе наблюдается две эвтектические реакции. Одна из них между молибдатом и димолибдатом лития при температуре 797 К, а другая между  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$ , точная температура данного эвтектического равновесия в настоящее время не установлена.

Квазибинарная система  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{MoO}_2$  в настоящее время мало изучена. В источнике [6] утверждается, что в системе образуется три соединения:  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7$  и  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$ . Но анализ современной литературы показал, что подтверждено существование только одного соединения, а именно  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$ , характеризующегося инконгруэнтным характером плавления [9]. Таким образом, при построении изотермических сечений T-X-Y проекции P-T-X-Y диаграммы Li-Mo-O в области квазибинарной системы  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{MoO}_2$  решено описывать только одно соединение.

Методом графической термодинамики было построено 105 теоретических изотермических сечений T-X-Y проекции P-T-X-Y диаграммы Li-Mo-O в интервале температур 440-2905 К от полного расплавления системы до состояния, когда жидкая фаза практически прекратила свое существование в концентрационном треугольнике. Сечение при максимальной температуре 2905 К соответствует конгруэнтному плавлению чистого молибдена. Сечение при минимальной температуре 440 К (рис. 2) содержит субсолидусные равновесия, после которых при понижении температуры не происходит дальнейших фазовых превращений в тройной системе. В интервале температур от 440 до 2905 К в тройной системе Li-Mo-O образуется 17 химических соединений, устанавливается 6 бивариантных, 60 моновариантных и 17 невариантных равновесий.





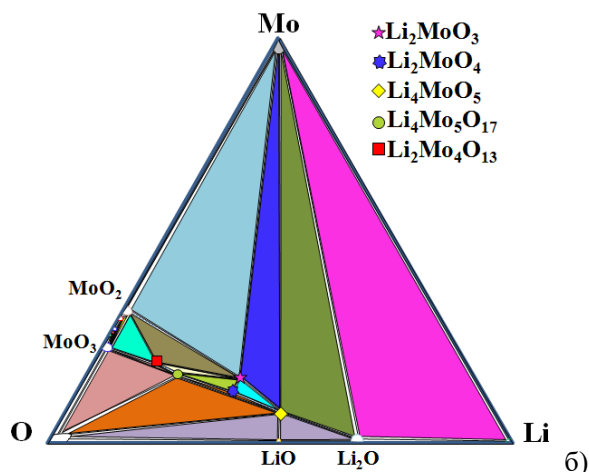


Рисунок 2 – Изотермические сечения  $T$ - $x$ - $y$  проекций  $P$ - $T$ - $X$ - $Y$  диаграммы тройной системы при а) 1223 К; б) 440 К (для наглядности внешний вид областей гомогенности для образующихся соединений был изменен).

Анализ построенных изотермических сечений тройной системы Li-Mo-O позволит лучше понять проблемы технологического характера, с которыми сталкиваются исследователи при синтезе молибдата лития и полимолибдатов с различным соотношением основных оксидов  $\text{Li}_2\text{O}$  –  $\text{MoO}_3$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта FSSM-2020-0005.

### Список литературы

1. Nanocrystalline  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ : Synthesis and electrical studies / R. Cheruku, D. Surya Bhaskaram, G. Govindaraj [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 788. – P. 779-786.
2. Room-temperature fabrication of microwave dielectric  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{TiO}_2$  composite ceramics /

Hanna Kähäri, Merja Teirikangas, Jari Juuti [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – P. 11442-11446.

3. Barinova, O. P. Moisture-sensitive ceramics of the  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  system / O. P. Barinova, S. V. Kirsanova // *Glass and Ceramics*. – 2008. – Vol. 65. – No 9-10. – P. 362-365. – DOI 10.1007/s10717-009-9080-3.
4. First test of a  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (Mo) bolometric detector for the measurement of coherent neutrino-nucleus scattering / A. Aliane, L. Dussopt, V. Goudon [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2020. – Vol. 949. – P. 162784. – DOI 10.1016/j.nima.2019.162784.
5. Okamoto, H. Li-O (Lithium-Oxygen) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2012. – Т. 34. – №. 2. – P. 169.
6. Мохосоев, М. В. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем / М. В. Мохосоев, Ф. П. Алексеев, В. И. Луцык. – Новосибирск : Новосибирское отделение издательства "Наука", 1978. – 320 с.
7. Определение растворимости металлов в литии / Ю.Ф. Бычков, А.Н. Розанов, В.Б. Яковлева // *Атомная энергия*. – 1959. – Т. 7. – № 6. – С. 531-536.
8. Баринаова, О. П. Синтез соединений в системе  $\text{Li}_2\text{O}$  –  $\text{MoO}_3$  в области с высоким содержанием молибдена / О. П. Баринаова, С. В. Кирсанова, Ф. С. Кияткин // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – Т. 30. – № 7(176). – С. 24-26.
9. Synthesis and Electrochemical and Structural Investigations of Oxidatively Stable  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  and  $x\text{Li}_2\text{MoO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  Composite Cathodes / E.C. Self, L. Zou, M.-J. Zhang // *Chemistry of Materials*. – 2018. – Vol. 30. - №. 15. – P. 5061-5068.

УДК 661.91-405

Дудолодов А.О., Григоренко А.В. Алехина М.Б.

## СИНТЕЗ ГИДРАТА МЕТАНА ПУТЕМ БАРБОТАЖА ЧЕРЕЗ РАСТВОР ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

**Дудолодов Александр Олегович** – научный сотрудник лаборатории энергоаккумулирующих веществ, ФГБУН Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2, nerfangorn@gmail.com.

**Григоренко Анатолий Владимирович** – научный сотрудник лаборатории энергоаккумулирующих веществ, ФГБУН Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2.

**Алехина Марина Борисовна** – д.х.н., профессор кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

*В данной статье получены кинетические кривые поглощения метана при образовании гидрата метана в экспериментальном реакторе с барботажем через раствор додецилсульфата натрия при различных температурах раствора и различных расходах вводимого газа. Максимальное содержание метана в гидрате было получено при температуре раствора  $-3^{\circ}\text{C}$  и расходе газа 2 л/мин и составило  $32 V_{\text{CH}_4}/V_{\text{г}}$ .*

*Ключевые слова:* гидрат метана, метан, газовые гидраты

## SYNTHESIS OF METHANE HYDRATE BY BUBBLING THROUGH A SOLUTION OF SODIUM DODECYL SULFATE

Dudoladov A.O.<sup>1</sup>, Grigorenko A.V.<sup>1</sup>, Alekhina M.B.<sup>2</sup>.

1. Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences (JIHT RAS), Moscow, Russia

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

*In this article, the kinetic curves of methane absorption during the formation of methane hydrate in an experimental reactor with bubbling through a solution of sodium dodecyl sulfate have been obtained at different temperatures of the solution and different flow rates of the injected gas. The maximum methane content in the hydrate was obtained at a solution temperature of  $-3^{\circ}\text{C}$  and a gas flow rate of 2 l/min and amounted to  $32 V_{\text{CH}_4}/V_{\text{г}}$ .*

*Keywords:* гидрат метана, метан, газовые гидраты

Газовые гидраты представляют собой клатратные соединения, образующиеся за счет включения в полость каркаса, образованного молекулами воды, молекул гидратообразующего газа [1]. Полости образованы молекулами воды за счет водородных связей, а небольшие молекулы газа (водород, метан, углекислый газ, азот и сероводород) захватываются в полостях за счет сил Ван-дер-Ваальса. Наибольший интерес представляет гидрат метана, поскольку метан является основным компонентом природного газа, а значительные скопления гидратов природного газа существуют в отложениях морей и океанов, а также в вечной мерзлоте. Помимо источника для извлечения из них природного газа, газовые гидраты имеют потенциал для практического применения при разделении газовых смесей, опреснении воды, а также при хранении и транспортировке природного газа. В одном объеме гидрата метана может храниться около 175 объемов (при стандартных условиях) метана, поэтому хранение природного газа в такой форме представляет большой интерес [2]. Кроме того, хранение и транспортировка природного газа на основе гидратов имеет ряд преимуществ по сравнению с другими технологиями, такими как сжатый природный газ и сжиженный природный газ,

которые обычно требуют высоких давления и температуры. Растворы различных поверхностно-активных веществ используются в качестве кинетических промоторов, которые способствуют образованию гидратов из-за наличия в растворах мицелл или агрегатов. Наибольшее внимание уделяется додецилсульфату натрия, так как, помимо значительного увеличения скорости образования гидратов, он имеет такие преимущества, как низкая стоимость и доступность [3].

Целью данной статьи является исследование факторов, влияющих на эффективность синтеза гидрата метана в реакторе с барботажем через раствор ПАВ.

Для получения гидрата метана использовали экспериментальный стенд, схема которого представлена на рисунке 1. Реактор представлял собой трубку из нержавеющей стали диаметром 25 мм и объемом 350 мл. Для охлаждения реакционной смеси реактор обладал рубашкой, по которой циркулировал хладагент. Ввод газа в реактор осуществлялся через форсунку диаметром 0,3 мм. Давление газа в реакторе измерялось датчиком давления АИР-10Н с точностью  $\pm 0,01$  бар. Температура хладагента, циркулирующего в рубашке

реактора, а также в теплообменнике охлаждения газа, контролировалась криостатом LOIP FT с точностью до 0,1 °С.

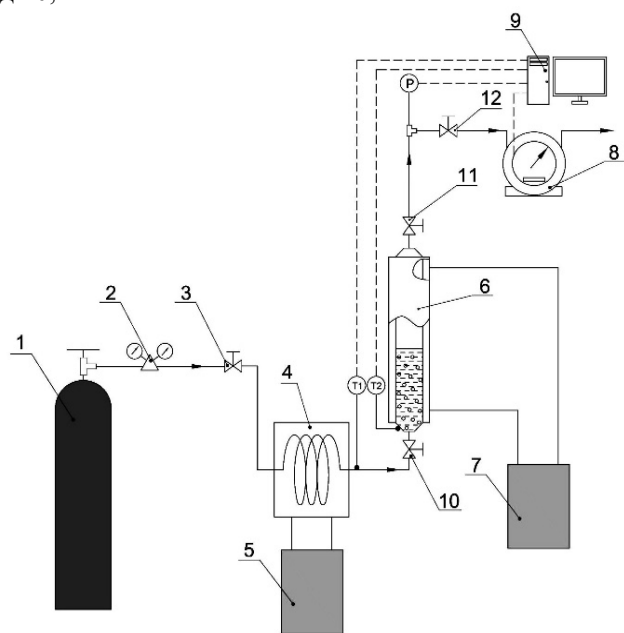


Рис. 1. — Схема лабораторной установки: 1 — баллон с метаном; 2 — регулятор давления; 3 — вентиль тонкой регулировки; 4 — теплообменник для охлаждения газа; 5 — криостат для охлаждения газа; 6 — реактор барботажа; 7 — криостат для охлаждения реактора; 8 — газовый барабанный счетчик; 9 — ПК; 10, 11, 12 — вентили.

Температура среды внутри реактора измерялась термопарой с точностью  $\pm 0,5$  °С. Объем газа измерялся газовым счетчиком Ritter TG05 с точностью  $\pm 0,001$  л. Чистота использованного метана составляла 99,99%. Для интенсификации процесса гидратообразования использовали раствор додецилсульфата натрия ( $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ) с чистотой 95%. Во всех экспериментах использовался раствор 0,1 масс.%. В ходе эксперимента заливали раствор додецилсульфата натрия объемом 150 мл, затем продували реактор метаном для удаления воздуха из реакционного объема. Далее метан подавали в реактор до давления  $5 \pm 0,1$  МПа с заданным расходом. Далее реактор охлаждали со скоростью 5 °С/мин. После окончания гидратообразования дополнительно охлаждали реактор до  $-20$  °С в течение часа для стабилизации гидрата метана. Затем несвязанный газ выпускали, реактор нагревали до комнатной температуры и измеряли объем газа, выделяющегося при разложении гидрата.

В ходе работы были получены кинетические кривые поглощения метана при различных температурах раствора (рис.2). Было использовано три температурных режима 1°С, -1°С и -3°С.

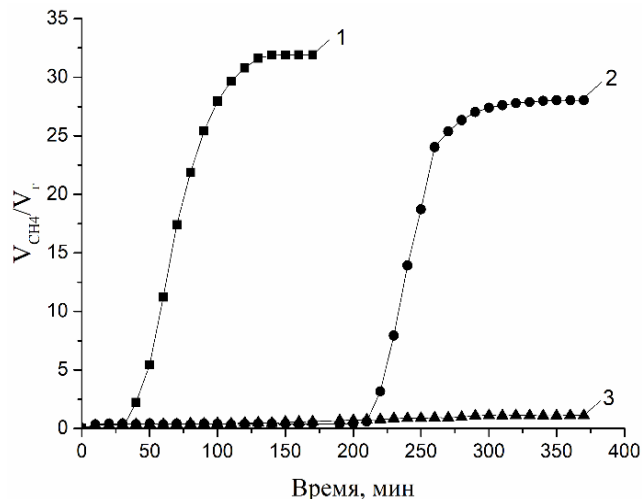


Рис. 2. Кинетическая кривая поглощения метана при различных температурах: 1 — -3°С, 2 — -1°С, 3 — 1°С;

На полученных кривых видно, что гидратообразование при температуре -3°С происходит значительно быстрее, а содержание метана в гидрате выше, чем при -1°С и +1°С. Газосодержание составило 32,0  $V_{\text{CH}_4}/V_{\text{г}}$ , 28,0  $V_{\text{CH}_4}/V_{\text{г}}$  и 1,1  $V_{\text{CH}_4}/V_{\text{г}}$ . Дальнейшие эксперименты были проведены при температуре раствора -3 °С.

Так же проведена серия опытов с разными расходами газа при подаче через слой раствора. Расход газа был равен 0,5 л/мин, 1 л/мин, 2 л/мин и 4 л/мин. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние расхода вводимого метана на итоговое газосодержание.

Расход, л/мин	Время начала образования гидрата, мин	Газосодержание, $V_{\text{CH}_4}/V_{\text{г}}$
0,5	130	32,0
1	110	28,8
2	30	32,0
4	40	27,0

По полученным данным видно, что расход газа влияет в первую очередь на скорость гидратообразования, тогда как газосодержание изменяется незначительно. Если при расходе 4 л/мин процесс гидратообразования начинается уже через 30 минут, то при снижении расхода процесс начинается значительно позже. Это связано с интенсивным пенообразованием при медленном вводе газа, что снижает эффективность процесса. Оптимальным было принято значение расхода, равное 2 л/мин, при таком расходе содержание метана в гидрате составило 32,0  $V_{\text{CH}_4}/V_{\text{г}}$  л/л. При этом гидратообразование, происходит за счет капиллярного эффекта, и поэтому кристаллизация гидрата метана происходит по охлажденным стенкам реактора. При этом эффективность процесса довольно низкая как с точки зрения скорости образования, так и с точки зрения газосодержания. Максимально полученная величина газосодержания

равна  $32,0 V_{\text{CH}_4}/V_r$ , что значительно ниже других методов. Поэтому было решено охладить метан, подаваемый в реактор до температуры  $-5^\circ\text{C}$ , несколько ниже температуры раствора. На рисунке 3 представлена кинетическая кривая поглощения метана при подаче его с температурой  $-5^\circ\text{C}$ .

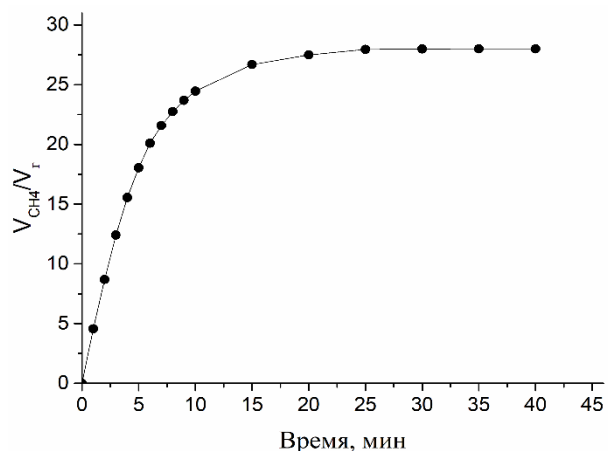


Рис. 3. Кинетическая кривая поглощения метана при вводе метана, охлажденного до  $-5^\circ\text{C}$ .

Полученная кинетическая кривые говорит о том, что в таком режиме происходит интенсивное гидратообразование уже в первый момент ввода газа. В таком режиме равновесие наступило уже через 25

минут. Механизм реакции заключается в охлаждении раствора газом и быстром формировании кристаллов гидрата и льда по всему объему раствора. Газосодержание при этом снижается незначительно и составляет  $28,0 V_{\text{CH}_4}/V_r$ .

Таким образом способ синтеза гидрата метана путем барботажа газа через охлаждаемый раствор является довольно низкоэффективным с точки зрения газосодержания, однако скорость гидратообразования позволяет рассматривать его для практического применения.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-01193.*

### Список литературы

1. Sloan Jr. E D., Sloan Jr. E D, Koh C A. Clathrate Hydrates of Natural Gases, third ed. – CRC Press, Boca Raton. – 2008.
2. Wang W, Bray C L, Adams D J, Cooper A I. Methane Storage in Dry Water Gas Hydrates // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – Т.130. –№35. – С. 11608–11609.
3. Kumar A, Bhattacharjee G, Kulkarni B D, Kumar R. Role of Surfactants in Promoting Gas Hydrate Formation // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2015. – V. 54. – № 49. – P. 12217–12232.

УДК 535.372:544.02

Данилов В.П., Рунина К.И., Маякова М.Н., Маяков Н.Н., Ломонова Е.Е., Кулебякин А.В., Петрова О.Б.

### ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО $\text{Sc}_2\text{O}_3$ И $\text{Yb}_2\text{O}_3$

**Данилов Владислав Павлович**, студент 4-ого курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов, факультет ТНВиВМ, danilov2299@yandex.ru;

**Рунина Кристина Игоревна**, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;

**Маякова Мария Николаевна**, к.х.н., научный сотрудник Лаборатории спектроскопии кристаллов и стекол Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия;

**Маяков Николай Николаевич**, ведущий инженер Института прикладной математики имени М.В. Келдыша РАН Москва, Россия;

**Ломонова Елена Евгеньевна**, д.т.н., зав. Лаборатории «Фианит» Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия;

**Кулебякин Алексей Владимирович**, к.т.н., старший научный сотрудник Лаборатории «Фианит» Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия;

**Петрова Ольга Борисовна**, д.х.н., доцент, профессор кафедры химии и технологии кристаллов;

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*Изучены спектры поглощения и люминесценции иона  $\text{Yb}^{3+}$  в ряде кристаллов твердых растворов в системе  $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$ . Проведено сравнение спектральных свойств кристаллов в данной системе с широко известными кристаллами в системе  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$ . Рассчитаны расщепления основного и возбужденного уровней иона  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллах.*

**Ключевые слова:** диоксид циркония, скандий, иттербий, стабилизация фаз, люминесценция.

### LUMINESCENT PROPERTIES OF ZIRCONIUM DIOXIDE STABILIZED BY $\text{Sc}_2\text{O}_3$ AND $\text{Yb}_2\text{O}_3$

Danilov V.P., Runina K.I., Mayakova\* M.N., Mayakov\*\* N.N., Lomonova\* E.E., Kulebyakin\* A.V.,

Petrova O.B.

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

\* Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia

\*\* Keldysh Institute of Applied Mathematics RAS, Moscow, Russia

*The absorption and luminescence spectra of the  $\text{Yb}^{3+}$  ion in a number of crystals of solid solutions in the  $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$  system have been studied. The spectral properties of crystals in this system are compared with the well-known crystals in the  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$  system. The splitting of the ground and excited levels of the  $\text{Yb}^{3+}$  ion in crystals is calculated.*

**Keywords:** zirconium dioxide, scandium, ytterbium, phase stabilization, luminescence.

На основе оксида циркония  $\text{ZrO}_2$  в настоящее время получен широкий ряд материалов, применяемых и перспективных в различных областях науки, техники, медицины.

Особенности фазовой диаграммы оксида циркония позволяют стабилизировать его высокотемпературные фазы – кубическую фазу, стабильную в чистом  $\text{ZrO}_2$  при 2370–2680°, и тетрагональную, стабильную при 1160–2370°, путем введения добавок оксидов металлов II и III групп таблицы Менделеева (Ca, Mg, Y, Sc, PЗЭ). При образовании гетеровалентных твердых растворов  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  образуются анионные вакансии, что приводит к общему искажению решетки и понижению ее энергии, вследствие чего увеличивается устойчивость твердых растворов.

В зависимости от концентрации стабилизаторов возможно получение стабилизированного высокотемпературного кубического материала (фианит) и частично стабилизированного тетрагонального материала (ЧСЦ). Изотропные кубические кристаллы фианитов обладают высокой

лучевой и химической стойкостью, достаточной теплопроводностью, оптической прозрачностью в широкой области спектра (250–7500 нм) и могут быть легированы редкоземельными элементами (эти элементы также могут играть роль стабилизаторов) в широких пределах концентраций, поэтому используются как ювелирные, оптические, люминесцентные и лазерные материалы [1]. ЧСЦ обладают уникально высокой прочностью, и применяется в качестве конструкционных и триботехнических материалов.

Относительно новой областью применения материалов на основе оксида циркония стали кислород-ионные проводники. Твердые растворы в системе  $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$  обладают наивысшей ионной проводимостью среди твердых электролитов на основе диоксида циркония и используются в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) [2–7].

В данной работе мы исследовали спектры поглощения и люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллах твердых растворах  $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$ . Образцы

подставляли собой прозрачные или полупрозрачные плоскопараллельные полированные пластинки размерами  $10 \times 10 \times 2$  мм. Кристаллы были выращены методом прямого высокочастотного плавления в «холодном контейнере». Рост данных кристаллов осуществлялся на установке «Кристалл-407» методом направленной кристаллизации расплава с использованием прямого индукционного нагрева в холодном тигле диаметром 130 мм при скорости роста 10 мм/ч. Рабочей атмосферой являлся воздух. В качестве исходных материалов использовали оксиды циркония, скандия, иттрия, иттербия квалификации ОСЧ.

Структура, теплофизические и электрофизические свойства таких кристаллов описаны в [2-5], спектральные исследования описаны в [8, 9], однако там исследована только люминесценция  $\text{Eu}^{3+}$  введенного в кристаллы в малой концентрации (0,1 мол.%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) в качестве спектроскопического зонда.

Таблица 1 – Состав твердых растворов  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$

Обозначение	Элементный состав	Примечание
10Sc1Yb	$(\text{ZrO}_2)_{0.877}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.117}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.006}$	Полупрозрачный
9,5Sc1Yb_1	$(\text{ZrO}_2)_{0.908}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.082}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.010}$	Прозрачный
9,5Sc1Yb_2м	$(\text{ZrO}_2)_{0.909}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.084}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.007}$	Полупрозрачный
9,5Sc1Yb_2п	$(\text{ZrO}_2)_{0.906}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.085}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.009}$	Прозрачный

Образцы 9,5Sc1Yb\_2м и 9,5Sc1Yb\_2п были вырезаны из одного кристалла, из его мутноватой и наиболее прозрачной части соответственно. Видно, что Yb оттесняется в прозрачную часть.

Спектры поглощения (рис. 1) образцов близкого состава имеют одинаковый контур. Максимумы линий поглощения исследованных кристаллов соответствуют длине волны  $\lambda = 965$  нм, полуширина спектральной линии равны 5 нм. Эти линии, принадлежащие основному переходу между нижними штарковскими компонентами основного и возбужденного уровней в 1,5 раза превосходит интенсивность группы линий в области 910 нм.

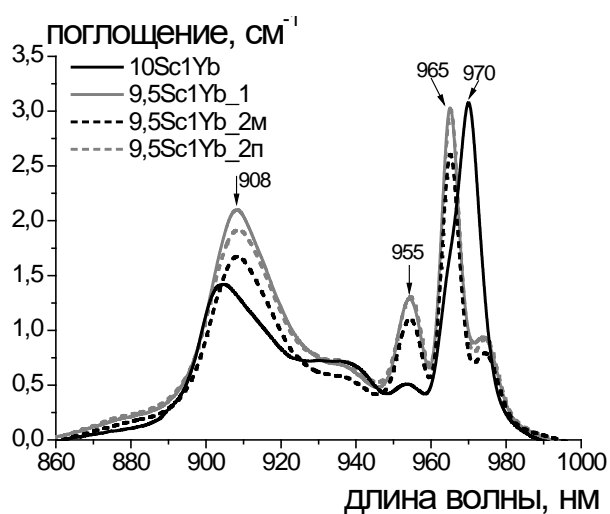


Рис. 1. Спектры поглощения  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллах твердых растворов  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  на переходе  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ . Обозначения соответствуют табл.1.

Состав кристаллов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью электронного микроскопа Tescan VEGA3-LMU с термокатодом из гексаборида лантана, оборудованным детектором для энергодисперсионной спектроскопии (EDS Oxford Instruments X-MAX-50), на образцы напыляли токопроводящий слой углерода, для каждого образца были измерены не менее 10 точек, съёмку проводили при ускоряющем напряжении 30 кВ. Спектры поглощения сняты на спектрофотометре UNICO 2800 (UV/VIS). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) в диапазоне 800-1100 нм исследовали на спектрометре QE65000 (Ocean Optics), при возбуждении диодным лазером ( $\lambda = 785$  нм). Исследования проводили при комнатной температуре.

Были исследованы образцы твердых растворов  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  с концентрациями оксида скандия от 8,2 до 11, 7 мол.%, концентрация  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  колебалась от 0,7 до 1 мол% (табл. 1).

Подобный контур был описан в [1] для кристаллов диоксида циркония, стабилизированных иттрием и иттербием  $(\text{ZrO}_2)_{0.877}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.003}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.120}$ , что свидетельствует о близком наборе оптических центров  $\text{Yb}^{3+}$  в этих кристаллах.

В спектре образца с большим содержанием оксида скандия (~ 12 мол.% по сравнению ~ 8 мол.%) есть существенные отличия: максимум основного перехода сдвинут на 5 нм в длинноволновую область, ширина линии больше (8 нм), линия не разрешается на два компонента. Таким образом, несмотря на близкий состав и концентрацию активатора, состав оптических центров (вариантов локального окружения  $\text{Yb}^{3+}$ ) в кристаллах разный.

Оценочные расчеты показывают расщепления верхнего уровня  ${}^2\text{F}_{5/2}$  при комнатной температуре для кристаллов 10Sc1Yb на  $750 \text{ см}^{-1}$ , а для кристаллов 9,5Sc1Yb – на  $650 \text{ см}^{-1}$ .

В спектрах люминесценции также наблюдается два различных варианта контура линий (рис. 2). Для образцов 9,5Sc1Yb спектр состоит из трех полос: в области 955, 960 – 980 и 1025 – 1055 нм. Полоса (960–980 нм), очевидно, принадлежит линиям основного перехода (между нижними штарковскими компонентами уровней  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ ) для различных оптических центров  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле, линия заметно расщеплена. Максимум в области длины волны 1025–1055 нм принадлежит переходам с нижних штарковских компонент  ${}^2\text{F}_{5/2}$  на верхние компоненты основного состояния  ${}^2\text{F}_{7/2}$ . Длина волны максимума 1037 нм соответствует штарковской компоненте основного состояния, расщепление которого составляет не менее  $719 \text{ см}^{-1}$ , что способствует инверсной заселенности верхнего уровня  ${}^2\text{F}_5$ . Однако, хотя расщепление

основного состояния в исследуемых образцах такое же, как в иттриевых твердых растворах [1], но относительная интенсивность длинноволновой полосы меньше, что делает скандиевые твердые растворы менее перспективными в качестве лазерных материалов.

В спектре люминесценции образца с большим содержанием оксида скандия ( $10\text{Sc}1\text{Yb}$ ) полосы в области 955 и 1025-1055 нм практически отсутствуют, а основная полоса с максимумом 970 нм не расщеплена.

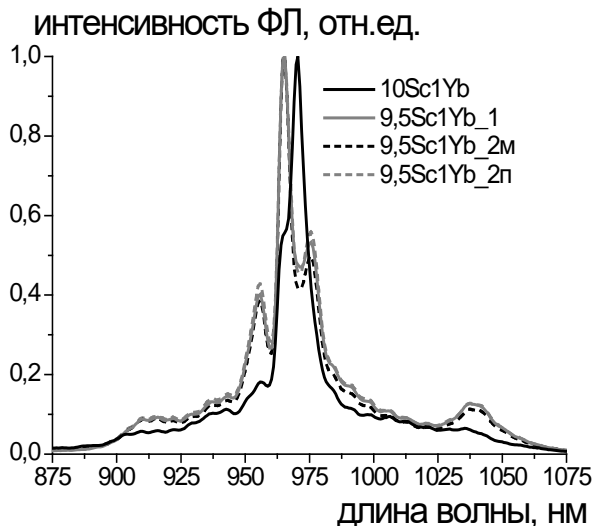


Рис. 2. Спектры люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллах твердых растворов  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  на переходе  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ . Обозначения соответствуют табл.1.

Во всех изученных образцах наблюдается хорошее соответствие максимумов линий в спектрах поглощения и люминесценции (рис.3).

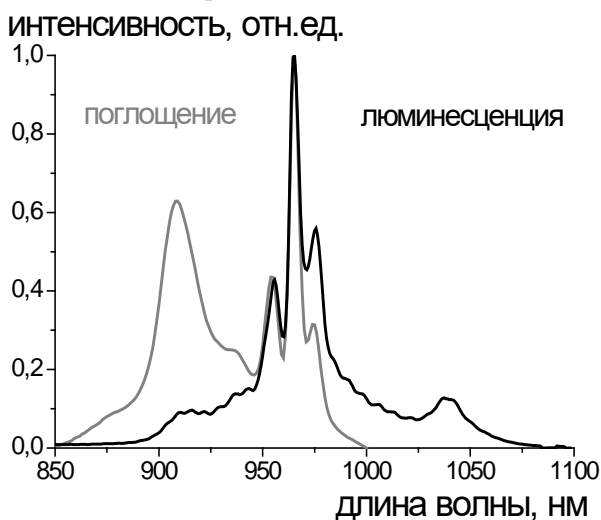


Рис. 3. Спектры поглощения и люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $9,5\text{Sc}1\text{Yb}_{2п}$ .

Исследования спектрально-люминесцентных свойств твердых растворов  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  показало, что вид спектров существенно зависит от содержания оксида скандия: при переходе от  $\sim 8$  мол.% к  $\sim 12$  мол.%

$\text{Sc}_2\text{O}_3$  меняется состав оптических центров, вероятности переход между ними и расщепление уровней иона  $\text{Yb}^{3+}$ .

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

#### Список литературы

1. Шукшин В.Е. Спектроскопические и генерационные свойства разупорядоченных кристаллов, активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$  // Труды Института Общей Физики им. А.М. Прохорова – 2008 – Т. 64 – С. 3-48
2. Ломонова Е.Е., Агарков Д.А., Борик М.А., Елисеева Г.М., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Осико В.В., Числов А.С., Табачкова Н.Ю. Твердые электролиты  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ , легированные оксидами  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  или  $\text{Y}_2\text{O}_3$  // Электрохимия, 2020, том 56, № 2, с. 127-132.
3. 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  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированных оксидами скандия и иттрия, в интервале температур 50-300 К // Физика твердого тела – 2018 – Т. 60, вып. 12 – С. 2478-24-82.
4. 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  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$  solid solution crystals ( $x=0.035\text{-}0.11$ ) // Journal of Crystal Growth – 2016 – V. 443– P. 54-61.
5. 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.
6. 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.
7. Барбашов В.И., Комыса Ю.А. Механо-электрический эффект в твердых электролитах // Физика твердого тела – 2005 – Т. 47, вып. 2 – С 229-232.
8. Борик М.А., Волкова Т.В., Курицына И.Е., Ларина Н.А., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Рябочкина П.А., Табачкова Н.Ю. Особенности локальной структуры и транспортные свойства кристаллов  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  // Оптика и спектроскопия – 2019 – Т. 126, вып. 2 – С. 156-161.
9. Kulebyakin A.V., Borik M.A., Kuritsyna I.E., Larina N.A., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Ryabochkina P.A., Skryleva E.A., Tabachkova N.Yu., Volkova T.V. Structural characteristics of melt-grown  $(\text{ZrO}_2)_{0.99-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.01}$  solid solution crystals and their effect on ionic conductivity // Journal of Crystal Growth – 2020 – V. 547 – P. 125808.



УДК 532.785:543.421/.424.442.2.51

Елисеева А.А., Князькова О.В., Тимомеев Р.Э., Зыкова М.П., Степанова И.В.

## РОСТ КРИСТАЛЛОВ СМЕШАННЫХ ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Елисеева Александра Алексеевна – студентка 1 курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов, Князькова Ольга Вячеславовна – студентка 1 курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов; Тимомеев Рустам Эльдарович – студент 1 курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов; Зыкова Марина Павловна – кандидат химических наук, ассистент кафедры химии и технологии кристаллов; Степанова Ирина Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии кристаллов, ivstepanova@muctr.ru

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

*Кристаллы смешанных двойных сульфатов хрома-калия и алюминия-калия (квасцы) с разным соотношением Al/Cr были выращены из водных растворов методом температурного градиента. Проанализированы химические составы и структура выращенных кристаллов, исследованы спектры поглощения кристаллов и исходных растворов. Показано, что в процессе роста кристаллы вытесняют в раствор некоторые примеси, что приводит к повышению примесной чистоты кристаллов.*

*Ключевые слова:* двойные сульфаты, хромокалиевые квасцы, алюмокалиевые квасцы

## GROWTH OF CRYSTALS OF MIXED DOUBLE SULPHATES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Eliseeva A.A., Knyaz'kova O.V., Timomeev R.E., Zyкова M.P., Stepanova I.V.

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

*Crystals of chromium-potassium and aluminum-potassium mixed double sulfates (alums) with different Al / Cr ratios were grown from aqueous solutions by the temperature gradient method. The chemical compositions and structure of the grown crystals are analyzed, and the absorption spectra of crystals and initial solutions are studied. It is shown that during growth, crystals displace some impurities into a solution, which leads to an increase in the chemical purity of the crystals.*

*Keywords:* double sulphates, potassium chromium alum, potassium aluminum alum

**Введение**

Семейство изоструктурных кристаллов с общей формулой  $M_1^+M_2^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (где  $M_1$  – Na, K, Rb, Cs,  $NH_4$  и т. д.,  $M_2$  – Al, Ti, V, Cr, Fe и т. д.) привлекает внимание благодаря кубической структуре и возможности выращивания крупных монокристаллов хорошего оптического качества, без сложного аппаратного оформления [1]. Кристаллы  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (хромокалиевые квасцы) и  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (алюмокалиевые квасцы) широко используют в медицине благодаря их антимикробным свойствам [2] и способности активировать иммунитет, в связи с чем алюмокалиевые квасцы включают в состав противовирусных вакцин [3]. Кроме того, относительно недавно была показана возможность их применения в качестве оптических ограничителей [4] и рамановских преобразователей частоты лазеров [5]. Целью данной работы было выращивание из водных растворов и исследование некоторых свойств смешанных кристаллов додекагидратов сульфатов хрома-калия и алюминия-калия.

**Экспериментальная часть**

Был проведен рост кристаллов смешанных двойных сульфатов с общей формулой  $KAl_xCr_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , где  $x = 0; 0,24; 0,39; 0,55; 0,71$ . В качестве исходных компонентов шихты использовали реактивы  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  и  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  марки ч.д.а. Рост проводили из растворов методом температурного градиента в кристаллизаторе Белюстина, в качестве растворителя использовали бидистиллированную воду.

Растворы для выращивания смешанных кристаллов готовили путем смешения насыщенных растворов индивидуальных сульфатов хрома-калия и алюминия-калия в соответствующих массовых соотношениях. В качестве затравок использовали выращенные из водных растворов методом испарения растворителя кристаллы  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  размером 5–7 мм. Рост кристаллов вели в течение 21 суток. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Inel Equinox-2000 ( $CuK\alpha$ ,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) в интервале углов  $2\theta = 10\text{--}70^\circ$  методом Дебая-Шеррера. Плотность выращенных кристаллов измеряли методом гидростатического взвешивания в бидистиллированной воде на весах M-ER 123ACF (JR) со специальной оснасткой с точностью до  $0,005 \text{ г/см}^3$ . Анализ реального химического состава выращенных кристаллов проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3-LMU с рентгеноспектральным энергодисперсионным микроанализатором (EDS Oxford Instruments X-MAX-50). Примесный состав исходной шихты и кристаллов  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на NexION 300D (Perkin Elmer Inc). Для спектральных исследований образцы готовили в виде полированных пластин толщиной 1–2 мм. Спектры поглощения исходных насыщенных растворов и кристаллов снимали на спектрофотометре UNICO 2800 (UV/VIS) в диапазоне длин волн 190–1100 нм.

Полученные кристаллы массой от 8 до 25 г имеют хорошо сформированную естественную огранку в виде



правильных октаэдров и темно-фиолетовую окраску, насыщенность которой немного ослабевает по мере роста доли ионов  $Al^{3+}$  в составе кристалла.

Результаты анализа состава и структуры кристаллов, а также данные по экспериментальной плотности приведены в таблице 1. Химический состав смешанных кристаллов в целом обеднен ионами  $Al^{3+}$  по сравнению с исходными растворами. По данным РФА структура всех синтезированных кристаллов соответствует кубической структуре  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (пространственная группа  $R\bar{3}$ , структурный тип  $\alpha$ ).

Таблица 1. Состав, структура и свойства смешанных кристаллов  $KAl_xCr_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Номер	Химическая формула	Al/Cr раствор	Al/Cr кристалл	Параметр ячейки $a$ , Å	Плотность $\rho_{\text{эксп}}$ , г/см <sup>3</sup>
1	$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	0	0	$12.23 \pm 0.02$	1.78
2	$KAl_{0,24}Cr_{0,76}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	0,32	0,3531	$12.22 \pm 0.02$	1.75
3	$KAl_{0,39}Cr_{0,61}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	0,64	0,5101	$12.21 \pm 0.01$	1.71
4	$KAl_{0,55}Cr_{0,45}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	1,22	1,0841	$12.20 \pm 0.01$	1.72
5	$KAl_{0,71}Cr_{0,29}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	2,44	1,7373	$12.21 \pm 0.03$	1.70

Спектры поглощения насыщенных растворов  $KAl_xCr_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  содержат хорошо выраженные полосы поглощения в видимой области спектра (с максимумами на 410 и 575 нм), интенсивность которых снижается по мере увеличения доли алюминия (рис.1). Известно, что поглощение в этих областях обусловлено комплексами  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  [7, 8]. Слабая полоса в области 975 нм связана с поглощением воды [9].

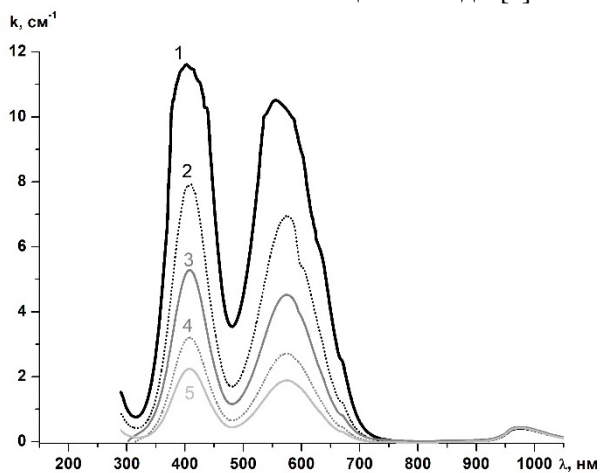


Рис.1. Спектры поглощения насыщенных растворов  $KAl_xCr_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ : 1 –  $x=0$ ; 2 –  $x=0,24$ ; 3 –  $x=0,39$ ; 4 –  $x=0,55$ ; 5 –  $x=0,71$

Спектры поглощения кристаллов (рис.2) выглядят подобно спектрам растворов, что говорит о том, что в кристаллах поглощение также обусловлено преимущественно комплексами  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ . Однако для кристаллов следует отметить более узкие полосы поглощения и их некоторое смещение в коротковолновую область (максимумы при 405 и 568 нм) под влиянием кристаллического поля. Кроме того, в спектрах кристаллов присутствует дополнительная полоса в области 260 нм, которую нельзя увидеть в спектрах растворов из-за собственного поглощения стеклянной кюветы.

Параметр элементарной ячейки соотносится с данными [6] и закономерно уменьшается с ростом доли ионов  $Al^{3+}$ , обладающих меньшим ионным радиусом по сравнению с ионами  $Cr^{3+}$ . Линейная зависимость параметра ячейки от соотношения Al/Cr говорит об образовании твердых растворов между  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  и  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Значения плотности также уменьшаются с ростом содержания ионов  $Al^{3+}$  в составе кристалла.

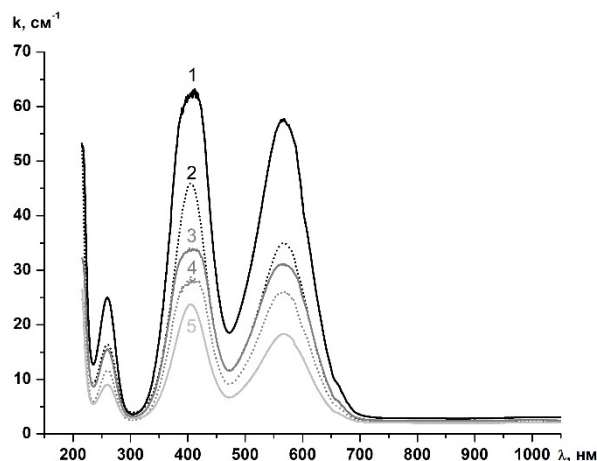


Рис.2. Спектры поглощения кристаллов  $KAl_xCr_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (составы даны по шихте): 1 –  $x=0$ ; 2 –  $x=0,24$ ; 3 –  $x=0,39$ ; 4 –  $x=0,55$ ; 5 –  $x=0,71$

Аналогичные полосы поглощения в спектрах хромокалиевых квасцов наблюдали в [7], положение максимумов поглощения совпадает с нашими экспериментальными данными с точностью до  $\pm 2$  нм. Интенсивность поглощения также снижается с изменением состава смешанного кристалла, но величина снижения меньше, чем в растворах, что дополнительно подтверждает обеднение растущего кристалла алюминием, выявленное рентгеноспектральным анализом.

Анализ примесного состава по 65 химическим элементам показал, что кристаллизация из растворов приводит к снижению количества некоторых примесей в кристалле  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  на 1–1,5 порядка по сравнению с исходным реактивом (таблица 2). Интересно отметить, что очищение кристалла происходит, в том числе, по элементам, катионы которых способны входить в структуру квасцов (Na, Mn, Fe).

Таблица 2. Анализ примесного состава реактива  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  и выращенного из него кристалла

	Содержание элемента, мас.%							
	Li	Na	Mn	Fe	Ni	Cu	Sb	Pb
Реактив	$9,88 \cdot 10^{-4}$	$4,58 \cdot 10^{-3}$	$3,01 \cdot 10^{-5}$	$5,04 \cdot 10^{-3}$	$3,74 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$6,07 \cdot 10^{-6}$	$4,05 \cdot 10^{-4}$
Кристалл	$5,63 \cdot 10^{-5}$	$3,96 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	$5,30 \cdot 10^{-4}$	$2,20 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	$4,87 \cdot 10^{-7}$	$4,89 \cdot 10^{-5}$

**Заключение**

Проведенное исследование показало, что в процессе роста смешанных кристаллов квасцов из водных растворов, замещение ионов  $Cr^{3+}$  на ионы  $Al^{3+}$  в кристаллической структуре происходит в меньшем соотношении, по сравнению с исходными растворами. Вероятно, это связано с существенным различием в растворимости алюмо- и хромокалиевых квасцов при температуре роста. Перекристаллизация из водных растворов способствует повышению чистоты выращенных кристаллов по ряду примесей, что может быть использовано для получения крупных кристаллов высокой степени чистоты для оптических применений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования  
Российской Федерации в рамках проекта FSSM-  
2020-0005.*

**Список литературы**

1. Fliedner L. J. The preparation and preservation of large crystals of chrome alum // Journal of Chemical Education. 1932. Vol. 9. № 8. P. 1453–1454.
2. Ali Z.M. Synergistic antibacterial interaction between an alum and antibiotics on some microorganism // Scientific Journal of Medical Research. 2018. Vol. 2. P.47–51.
3. Ghimire T.R. The mechanisms of action of vaccines containing aluminum adjuvants: an in vitro vs in vivo paradigm // SpringerPlus. 2015. Vol. 4. № 181. P. 1–18.
4. Miah M.I., Acharjee U., Naheed L. Optical limiting and its mechanism in potash alum // Optik. 2014. Vol. 125 P. 6727–6729.
5. Kaminskii A.A.  $\alpha$ -Alums: K, Rb, Tl and  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  – a new family of  $\chi(3)$ -active crystalline materials for Raman laser converters with large frequency shifts / Kaminskii A.A., Hausühl E., Hausühl S., Eichler H.J., Ueda K., Hanuza J., Takaichi K., Rhee H., Gad G.M.A. // Laser Physics Letters. 2004. Vol. 1. P. 205–211.
6. Klug H.P. Crystal-chemical studies of the alums. II. The purple chrome alums // Journal of American Chemical Society. 1940. Vol. 62. № 11. P. 2992–2993.
7. Антипова-Каратаева И. И. Зависимость спектров поглощения растворов и изоморфных кристаллов квасцов от содержания хрома // Доклады АН СССР. 1957. Т. 112. № 1. С. 90–92.
8. Егорова А.Е., Портнов В.Н., Воронцов Д.А., Ким Е.Л., Малафеева Е.К. Влияние комплексов хрома, меди и марганца на рост кристаллов квасцов, сегнетовой соли и KDP // Вестник Нижегородского университета им.Н.И. Лобачевского. Физика твердого тела. 2011. Т. 6. № 1. С. 58–62.
9. Curcio J. A., Petty C. C. The near infrared absorption spectrum of liquid water // Journal of the Optical Society of America. 1951. Vol. 41. № 5. P. 302–304.

УДК 54-165.2: 535.372

Зыкова С.С., Рунина К.И., Маякова М.Н., Петрова О.Б.

О ПОЛОЖЕНИИ ЛИНИИ СОЛЬВУСА НА ДИАГРАММЕ  $PbF_2$ - $EuF_3$ **Зыкова Софья Сергеевна**, студент 3-ого курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов, факультет ТНВиВМ, zykova-sc@mail.ru;**Рунина Кристина Игоревна**, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов, e-mail: runinakristina@mail.ru;**Маякова Мария Николаевна**, к.х.н., научный сотрудник Лаборатории спектроскопии кристаллов и стекол Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия;**Петрова Ольга Борисовна**, д.х.н., профессор кафедры химии и технологии кристаллов; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*Структура фаз в системе  $PbF_2$ - $EuF_3$  при температурах ниже температуры фазового перехода во фториде свинца исследована методами рентгенофазового анализа и оптического зонда. Определено положение линии на  $T$ - $x$  диаграмме квазибинарной системы  $PbF_2$ - $EuF_3$ , разделяющей область существования кубического твердого раствора на основе высокотемпературной модификации фторида свинца и область сосуществования двух фаз – кубического твердого раствора и ромбической фазы на основе низкотемпературной модификации фторида свинца.*

**Ключевые слова:** фторид европия, фторид свинца, твёрдые растворы, соосаждение.

ABOUT THE POSITION OF THE SOLVUS LINE ON THE  $PbF_2$ - $EuF_3$  DIAGRAM

Zykova S.S., Runina K.I., Mayakova M.N.\*, Petrova O.B.

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

\* Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia

*The structure of the phases in the  $PbF_2$ - $EuF_3$  system at temperatures below the phase transition temperature in lead fluoride was investigated by X-ray phase analysis and an optical probe. The position of the line on the  $T$ - $x$  diagram of the quasi-binary  $PbF_2$ - $EuF_3$  system, which separates the region of existence of a cubic solid solution based on the high-temperature modification of lead fluoride and the region of coexistence of two phases, a cubic solid solution and a rhombic phase based on a low-temperature modification of lead fluoride, has been determined.*

**Keywords:** europium fluoride, lead fluoride, solid solutions, coprecipitation.

Фторидные соединения и твердые растворы в системах  $MF_2$ - $REF_3$  (RE = редкоземельный элемент) представляют интерес для исследования в качестве лазерных, фотонных материалов, люминофоров. В этих системах имеется широкая область кристаллизации кубической фазы флюорита  $Fm\bar{3}m$  (более 20 мол.% при 650-700 °C) [1-3], но фазовые диаграммы и области существования фаз при низких температурах (ниже 650 °C) не изучались. Сложность изучения этих фазовых диаграмм состоит в том, что при 335-360 °C фторид свинца претерпевает фазовый переход. Высокотемпературная кубическая модификация дифторида свинца ( $\beta$ - $PbF_2$ ) кристаллизуется в кубической структуре тип флюорита ( $Fm\bar{3}m$ ), а низкотемпературная фаза ( $\alpha$ - $PbF_2$ ) – в ромбической структуре ( $Rnma$ ) [1]. Данный фазовый переход является «замороженным», т.е.  $\beta$ - $PbF_2$  остается в метастабильном состоянии при комнатной температуре и широко используется как фтор-ионный проводник и оптический материал. Таким образом, при нагревании фазовый переход происходит легко, тогда как при охлаждении фторида свинца, полученного при высоких температурах, фазовый переход кинетически ограничен.

Исследования твердых растворов  $PbF_2$ - $REF_3$  и стеклокристаллических материалов показали, что введение  $REF_3$  в концентрациях 7-10 мол.% стабилизируют высокотемпературную фазу даже при получении при температурах ниже 300 °C [4-6]. Таким образом, на  $T$ - $x$  фазовой диаграмме  $PbF_2$ - $REF_3$  в области температур от комнатной до 365 °C и концентраций  $REF_3$  0-10 мол.% должна лежать линия между областями кристаллизации одной кубической фазы твердого раствора  $Pb_{1-x}RE_xF_{2+x}$  и области кристаллизации двух фаз (линия сольвуса). В двухфазной области в равновесии находятся вышеуказанная фаза твердого раствора и фаза крайне близкая  $\alpha$ - $PbF_2$ , т.к. растворимость RE в низкотемпературной фазе фторида свинца пренебрежимо мала.

Целью данной работы было исследовать положение линии сольвуса в системе  $PbF_2$ - $EuF_3$ . Ионы  $Eu^{3+}$  широко используются в красных неорганических [4] и органических люминофорах [5]. У него узкие, хорошо разрешенные спектральные линии. Схема энергетического уровня иона  $Eu^{3+}$  позволяет ему служить хорошим зондом для изучения структуры окружения иона РЗЭ люминесцентными методами. Таким образом, исследования

люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  могут быть дополнительным независимым методом определения структурных особенностей кристаллических фаз.

Препараты в системе  $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$  с концентрацией  $\text{EuF}_3$  от 0 до 9 мол.% были синтезированы при низкой температуре методом соосаждения [2, 4–6, 9]. В качестве исходных реагентов использовали  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (99,99 мас.%, ЛАНХИТ, Россия),  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  (99,95 мас.%, Aldrich),  $\text{HF}$  (99,9 мас.%, ТЭК Систем, Россия). Сначала были приготовлены растворы нитратов свинца и европия в бидистиллированной воде (0,08 моль/л). Затем приготовленные растворы тщательно перемешивали в заранее заданном количестве. Полученный раствор по каплям добавляли в раствор плавиковой кислоты (5 об.%) при непрерывном перемешивании и 10-кратном избытке фтористоводородной кислоты для поддержания постоянного pH во время процесса. Полученный осадок декантировали, промывали бидистиллированной водой до отрицательной реакции дифениламина на нитрат-ионы и сушили на воздухе при 40–50 °С.

Рентгенофазовый анализ проводился с помощью дифрактометра Equinox 2000 (излучение  $\text{CuK}\alpha$  с длиной волны  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), точность определения параметров решетки  $\pm 1\%$ ·d, чувствительность - до 1% примесной фазы). Рентгенограммы расшифровывали в программном обеспечении TOPAS (электронный каталог PCPDFWIN и база JCPDS-ICDD). Спектры люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  снимали на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon, США) в диапазоне длин волн 400–700 нм с шагом 0,1 нм при возбуждении диодным лазером ( $\lambda = 377 \text{ нм}$ ).

Исследование фазового состава порошков после синтеза и сушки (рис. 1) показало, что при номинальных концентрациях Eu от 0,5 до 7 ат.% кристаллизуются две фазы: кубическая фаза твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$  и  $\alpha\text{-PbF}_2$ . При номинальных концентрациях Eu от 8 до 9 ат.% кристаллизуется одна кубическая фаза твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$  с параметрами, соответствующими номинальному.

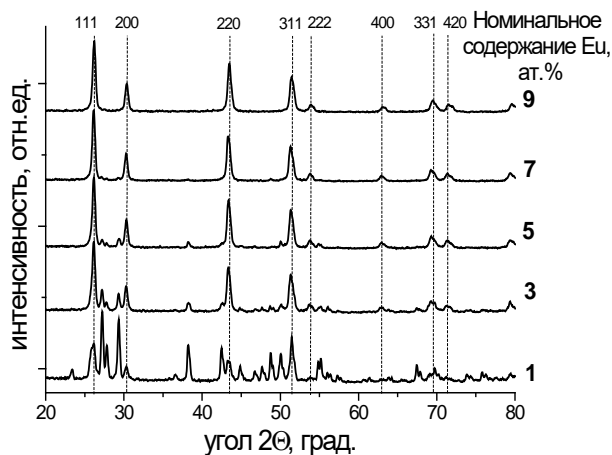


Рис. 1. Рентгенограммы некоторых образцов в системе  $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$  (пунктирными линиями и индексами Миллера показаны рефлексы фазы кубического твердого раствора)

С целью определения температуры фазового перехода порошки были термообработаны при температурах от 200 до 400 °С в течении 24 часов. Исследование рентгенограмм показало (рис. 2), что начиная с 300 °С начинает расти доля кубической фазы.

Резкий рост доли кубической фазы начинается после 330 °С, образцы с номинальным содержанием  $\text{EuF}_3$  более 5 мол.% в этом температурном диапазоне уже однофазны. В номинально чистом  $\text{PbF}_2$  ромбическая фаза обнаруживается даже после термообработке при 360 °С. (рис. 3)

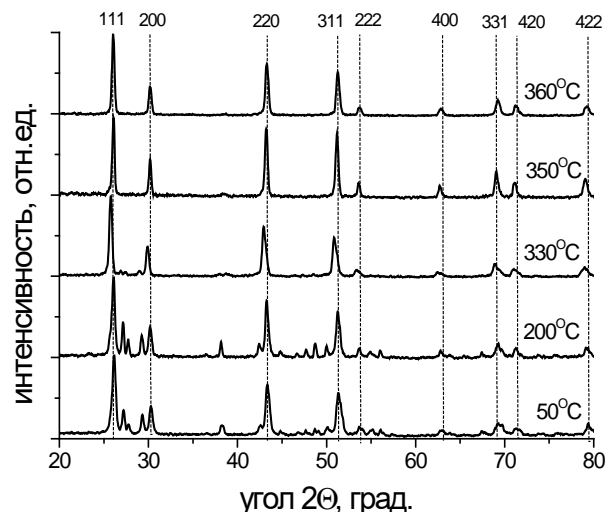


Рис. 2. Рентгенограммы образцов номинального состава  $\text{Pb}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{F}_{2,03}$ , термообработанных при разных температурах (пунктирными линиями и индексами Миллера показаны рефлексы фазы кубического твердого раствора)

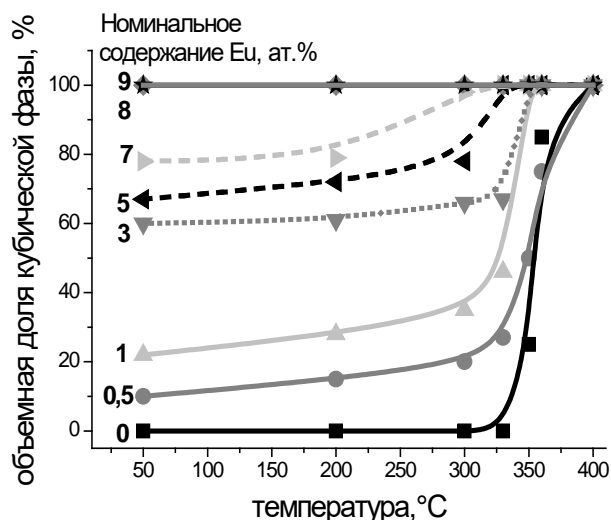


Рис. 3. Рост объемной доли кубической фазы при термообработках образцов номинального состава  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$

Для исследования локальной структуры кристаллов можно использовать оптические зонды. Оптическими зондами называют такие

люминесцентно-активные примеси, спектр люминесценции которых очень чувствителен к изменениям в симметрии окружения иона-активатора. Европий относится к таким примесям. Локальное окружение иона  $\text{Eu}^{3+}$  можно определить по соотношению интенсивностей линий переходов на спектрах люминесценции. Электрический дипольный переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  ( $\sim 612$  нм) в ионе  $\text{Eu}^{3+}$  является сверхчувствительным. Магнитный дипольный переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  ( $\sim 590$  нм), разрешен с точки зрения четности, интенсивность данного перехода практически не зависит от точечной симметрии люминесцирующего центра и от его окружения. Для характеристики локального окружения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  используют коэффициент асимметрии R21. По определению он равен отношению интегральных интенсивностей сверхчувствительного электрического дипольного перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  и магнитного дипольного перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  [10]:

$$R21 = \frac{I_{ED}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)}{I_{MD}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)} \quad (1)$$

Чем больше величина этого отношения, тем менее симметрично окружение иона европия в данной матрице. Доминирование по интенсивности полосы соответствующей магнитному дипольному переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  над электрическим дипольным переходом  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  говорит о близком к centrosymmetric окружении  $\text{Eu}^{3+}$ , что наблюдается в твердых растворах (рис. 4).

Переход между энергетическими уровнями  ${}^5\text{D}_0$  и  ${}^7\text{F}_0$  также запрещен правилами отбора для электронных дипольных переходов, к тому же эти уровни являются вырожденными и поэтому имеют нулевое штарковское расщепление. На спектрах ФЛ твердых растворов этот переход практически отсутствует, что подтверждает симметрию близкую к кубической для оптических центров  $\text{Eu}^{3+}$ .

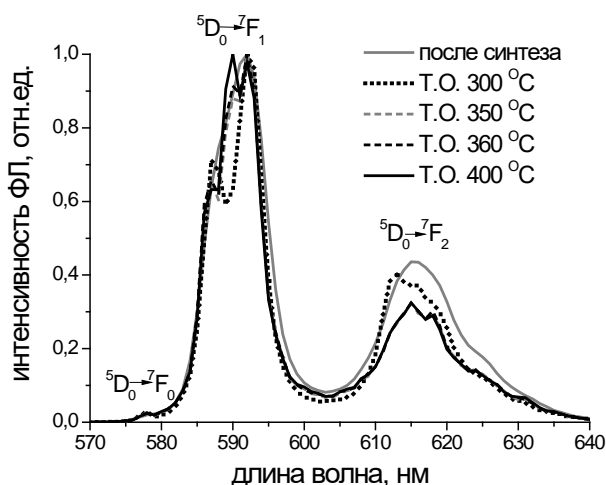


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции образцов номинального состава  $\text{Pb}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{F}_{2,03}$ , термообработанных при разных температурах.  $\lambda_{\text{возб}} = 377$  нм.

С ростом температуры термообработки коэффициент асимметрии проявляет себя по-разному в зависимости от номинального состава (рис. 5).

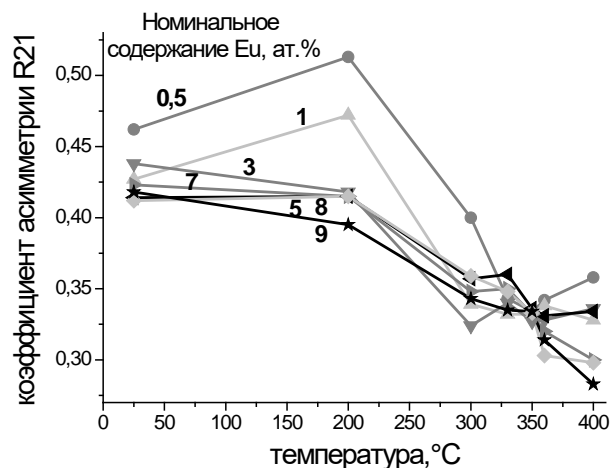


Рис. 5. Изменения коэффициента асимметрии при термообработках образцов номинального состава  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$

Так, в образцах с номинальным содержанием  $\text{EuF}_3$  3 -9 мол.% происходит постепенное снижение R21, т.е. рост симметрии. В образцах с 0,5 и 1 мол.%  $\text{EuF}_3$  сначала до 200 °C происходит рост R21, что связано с релаксацией структуры, а затем следует резкий рост centrosymmetricности. В области фазового перехода R21 во всех образцах составляет 0,30-0,35. Таким образом, данные о структуре полученные из РФА и люминесцентных исследований совпадают.

На рис. 6 схематично представлен фрагмент T-x диаграммы квазибинарной системы  $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$  в исследованной области температур и составов. Хорошо видно, что с ростом номинального содержания  $\text{EuF}_3$  температура фазового перехода резко падает.

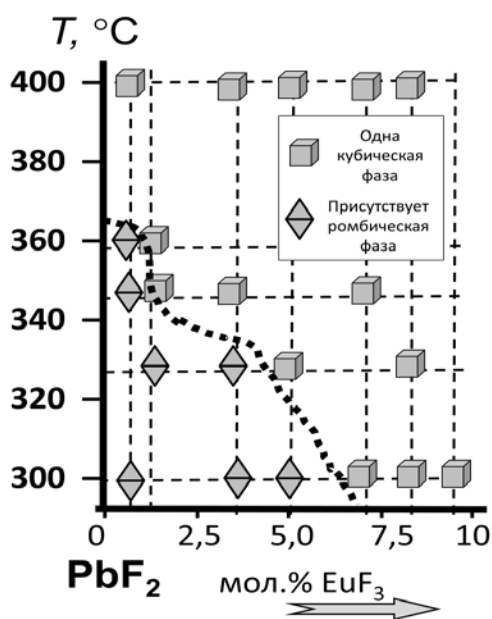


Рис. 6. Фрагмент T-x диаграммы квазибинарной системы  $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$

В работе определено положение линии сольвуса в системе  $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$  в диапазоне составов от 0 до 9 мол.%  $\text{EuF}_3$  и диапазоне температур от 50 до 360 °С.

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

#### Список литературы

1. Бучинская И.И., Федоров П.П. Дифторид свинца и системы с его участием // Успехи химии – 2004 – Т. 73, № 4 – С. 404-434.
2. Севостьянова Т.С., Хомяков А.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Петрова О.Б. Люминесцентные свойства твердых растворов в системе  $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$  и свинцовых фтороборатных стеклокристаллических материалов, активированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  // Оптика и спектроскопия – 2017 – Т. 123, № 5 – С. 734–744.
3. Tyagi A.K., Patwe S.J., Achary S.N., Mallia M.V. Phase relation studies in  $\text{Pb}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$  systems ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ;  $\text{M}' = \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$ ) // J. Solid State Chem. – 2004. V. 177. № 4–5 – P. 1746-1754.
4. Маякова М.Н., Петрова О.Б., Галушкина А.В., Хомяков А.В., Воронов В.В. Исследование фазообразования и люминесцентных свойств материалов в системе  $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$  // Материалы XXIV Международной конференции Оптика и спектроскопия конденсированных сред. — Изд. Кубанского госуниверситета Краснодар, 2018. — С. 117–120.
5. Галушкина А.В., Петрова О.Б., Маякова М.Н., Воронов В.В. Исследование фазообразования в системе  $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$  при соосаждении из водных растворов и твердофазном синтезе // Успехи в химии и химической технологии. — 2018. — Т. 32, № 199. — С. 44–45.
6. Mayakova M.N., Smirnov V.A., Runina K.I., Khomyakov A.V., Petrova O.B. Structure and luminescent properties of solid solutions in the  $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$  and  $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$  systems // 2020 International Conference Laser Optics (ICLO). — IEEE, 2020. — P. 342–342.
7. Pomelova T.A., Bakovets V.V., Korol'kov I.V., Antonova O.V., Dolgovesova I.P. On the abnormal efficiency of the luminescence of submicron-sized phosphor  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  // Physics of the Solid State — 2014 – Т. 56. № 12 – С. 2496-2506.
8. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // Chem. Soc. Rev. – 2010. Vol. 39, №1 – P. 189-227.
9. Mayakova M.N., Voronov V.V., Iskhakova L.D., Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. Lowtemperature phase formation in the  $\text{BaF}_2\text{-CeF}_3$  system // J. Fluorine Chem.– 2016 – V. 187 –P. 33–39.
10. Kolesnikov I.E., Tolstikova D.V., Kurochkin A.V., et al. Concentration effect on photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped nanocrystalline  $\text{YVO}_4$  // J. Lumin. 2015. V. 158. P. 469-474.

УДК 661.783/789: 661.143

Казьмина К.В., Пытченко А.А., Ли Я.Р., Топова Л.Д., Захарова А.В., Мягкова Е.В., Ташлинцева С.А. Зыкова М.П., Аветисов Р.И.

## СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТРИ-(8-ОКСИХИНОЛЯТА) АЛЮМИНИЯ

Казьмина Ксения Вадимовна – аспирант 3 курса кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева; e-mail: kazminakv@mail.ru

Пытченко Александр Алексеевич – студент бакалавриата 1 курса кафедры ХТК факультета ТНВиВМ.

Ли Ян Робертович – студент бакалавриата 1 курса кафедры ХТК факультета ТНВиВМ.

Топова Любовь Дмитриевна – студент бакалавриата 1 курса кафедры ХТК факультета ТНВиВМ.

Захарова Анна Викторовна – студент бакалавриата 1 курса кафедры ХТК факультета ТНВиВМ.

Мягкова Евгения Вячеславовна – студент бакалавриата 1 курса кафедры ХТК факультета ТНВиВМ.

Ташлинцева Софья Александровна – студент бакалавриата 1 курса кафедры ХТК факультета ТНВиВМ.

Зыкова Марина Павловна – к.х.н., н.с. лаборатории функциональных материалов и структур для фотоники и электроники (ФМСиФЭ).

Аветисов Роман Игоревич – к.х.н., ст.н.с., руководитель лаборатории ФМСиФЭ.

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

*Проведен анализ устойчивости методики синтеза и очистки три-(8-оксихинолята) алюминия посредством проведения всего цикла получения высокочистого препарата силами низкоквалифицированных исполнителей из числа студентов 1 курса бакалавриата по направлению подготовки 18.03.01 Химическая технология, профиль «Химическая технология материалов и приборов электронной техники и нанoeлектроники». Анализ спектрально-люминесцентных характеристик и химической чистоты полученных препаратов показал, что в двух случаях из трех были получены препараты с химической чистотой не хуже 99,996 мас.%, что отвечает требованиям к органическим полупроводниковым материалам для OLED технологии.*

*Ключевые слова:* три-(8-оксихинолят) алюминия, электролюминофор, высокочистые вещества, люминесценция

## SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF TRIS(8-HYDROXYQUINOLINE)ALUMINUM

Kazmina K.V., Pytchenko A.A., Lee Y.R., Tonova L.D., Zaharova A.V., Myagkova E.V., Tashlintseva S.A., Zykova M.P., Avetisov R.I.

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

*The analysis of the stability of the method for the synthesis and purification of tri-(8-hydroxyquinolate) aluminum by means of the entire cycle of high-purity preparation fabrication by the forces of low-skilled performers from among the 1st year bachelor's degree in the specialty of training 18.03.01 Chemical technology, profile "Chemical technology of materials and devices of electronic engineering and nanoelectronics". Analysis of the spectral-luminescent characteristics and chemical purity of the obtained preparations showed that in two cases out of three preparations had chemical purity of at least 99.996 wt%, which meets the requirements for organic semiconductor materials for OLED technology.*

*Keywords:* tris(8-hydroxyquinoline)aluminum, electroluminescence, high-purity materials, luminescence

Три-(8-оксихинолят) алюминия ( $Alq_3$ ) является одним из наиболее широко используемых в OLED-технологии соединений. Он применяется в качестве органического электролюминофора зеленого цвета свечения и электронного транспортного слоя при изготовлении OLED устройств, благодаря своей термической устойчивости, легкости синтеза, очистки и осаждения, и исключительным электроннотранспортным и электролюминесцентным свойствам в тонких пленках. Задача получения высокочистого  $Alq_3$  в значительных объемах является актуальной не только для OLED технологий, но и для дальнейших исследований монокристаллических образцов в качестве перспективных лазерных материалов с электрической накачкой. Одна из целей работы была проверка стабильности методики получения высокочистого  $Alq_3$  силами персонала с низкой квалификацией. В качестве такого персонала выступали студенты 1 курса, обучающиеся по

программе бакалавриата по направлению подготовки 18.03.01 Химическая технология, профиль «Химическая технология материалов и приборов электронной техники и нанoeлектроники». Синтез и очистка проводились тремя парами студентов. В результате было получено 6 препаратов кристаллического  $Alq_3$ .

На сегодняшний день известно о существовании двух изомеров – *mer*- $Alq_3$  и *fac*- $Alq_3$ , которые кристаллизуются в пяти полиморфных модификациях  $Alq_3$  -  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  [1]. Каждая такая фаза стабильна при определенных термодинамических условиях.

Общая схема реакции получения три-(8-оксихинолята) алюминия из раствора выглядит следующим образом (1):



Синтез три-(8-оксихинолята) алюминия проводили в одну стадию по модифицированной методике,



предложенной в [2] из особо чистых или предварительно очищенных реактивов.

Очистка 8-оксихинолина осуществлялась методом возгонки, для чего была собрана лабораторная установка, состоящая из колбы Бунзена ёмкостью 1000 мл, чашки Петри и электрической нагревательной плитки. 8-Оксихинолин загружался в чашку и ставился на плитку. В колбу подавали проточную холодную воду и ставили на чашку. Затем включали плитку. 8-Оксихинолин возгонялся и затем сублимировался на внешней стенке колбы. За один приём удавалось очистить до 1,0 г 8-оксихинолина [3].

Нитрат алюминия ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) очищали путем перекристаллизации из водного раствора. Первичный раствор фильтровали на стеклянном пористом фильтре (GF/F Whatman) для удаления посторонних твердых частиц из маточного раствора. Далее маточный раствор упаривали до насыщения раствора и охлаждали. После того, как кристаллизация из маточного раствора закончилась, маточный раствор переносили в другой химический стакан для повторной перекристаллизации, а полученные кристаллы  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  фильтровали на стеклянном пористом фильтре, промывали изопропиловым спиртом (99,9953 мас.%) и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Три-(8-оксихинолят) алюминия синтезировали по следующей методике. 9,4 г 8-оксихинолина (99,9991 мас.%) растворяли в 50 мл изопропилового спирта (99,9953 мас.%) при непрерывном перемешивании в стеклянном стакане объемом 250 мл при температуре  $68 \pm 1^\circ\text{C}$ . Нитрат алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99,989 мас.%), в 0,8 эквимолярном количестве добавляли в раствор при непрерывном перемешивании в течение 1 ч.  $\text{NH}_4\text{OH}$  (99,9960 мас.%) добавляли по каплям до  $\text{pH}=10$  и наблюдали выпадение осадка желтого твердого вещества. Осадок фильтровали с помощью стеклянного пористого фильтра (GF/F Whatman) и промывали двумя порциями н-гексана (50 мл, 99,9943 мас.%). Полученный три-(8-оксихинолят) алюминия помещали в стеклянный стакан объемом 250 мл и заливали в него н-гексан (100 мл). Смесь нагревали при

постоянном помешивании до кипения. Раствор охлаждали до комнатной температуры и осаждали твердое вещество. Осадок отфильтровывали с помощью стеклянного пористого фильтра и промывали двумя порциями н-гексана по 10 мл. Конечный осадок высушивали в течение 6 часов.

Очистку полученного  $\text{Alq}_3$  проводили методом перекристаллизации в этаноле. В химический стакан объемом 250 мл помещали 5 г три-(8-оксихинолята) алюминия, затем в стакан наливали 50 мл этанола. Полученную смесь нагревали при постоянном перемешивании до полного растворения вещества и упаривали вдвое. Полученный пересыщенный раствор охлаждали до появления первых характерных желтых кристаллов после чего к раствору добавляли 20 мл н-гексана. Полученную расслаивающуюся смесь активно перемешивали стеклянной палочкой для наиболее полного выпадения осадка. Полученный осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре и промывали двумя порциями н-гексана по 10 мл. Конечный осадок высушивали в течение 24 часов. Выход продукта составил в среднем 79%.

На изображениях сканирующего электронного микроскопа (Vega-3 Tescan) (Рис.1) видно, что образовавшиеся кристаллиты, значительно отличаются друг от друга. Так образец №3 (Рис.1а) представлял собой сrostки мелких хорошо сформированных кристаллитов  $\text{Alq}_3$  (менее 100 мкм), имеющих развитые грани, образованные тетрагональной бипирамидой, усеченной вершинами тетрагональной призмы. Кристаллиты образца №5 (Рис.1б) и №1 (Рис.1в) имели схожий с образцом №3 габитус, но существенно больший размер (порядка 500 мкм и 1-2 мм соответственно) и выраженную дефектность кристаллической структуры.

Оценка чистоты полученных образцов  $\text{Alq}_3$  проводилась методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (NexION 300D PerkinElmer, USA). Согласно проведенному анализу химическая чистота препаратов незначительно улучшалась в результате перекристаллизации в этаноле (Рис.2).

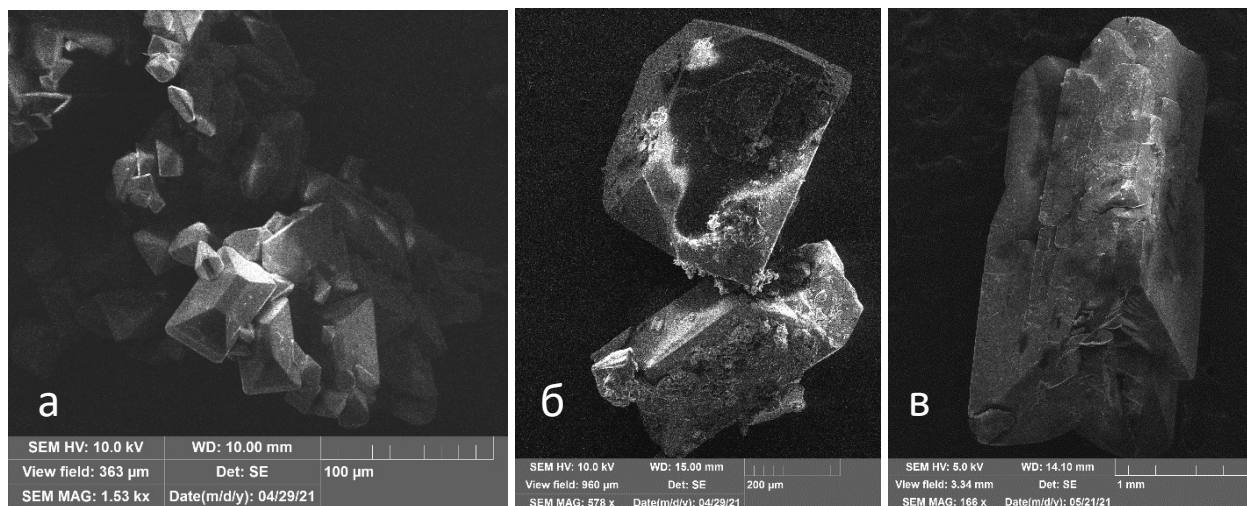


Рисунок 1. Изображения сканирующего электронного микроскопа Vega-3 Tescan: а – образец №3, б – образец №5, в – образец №1.

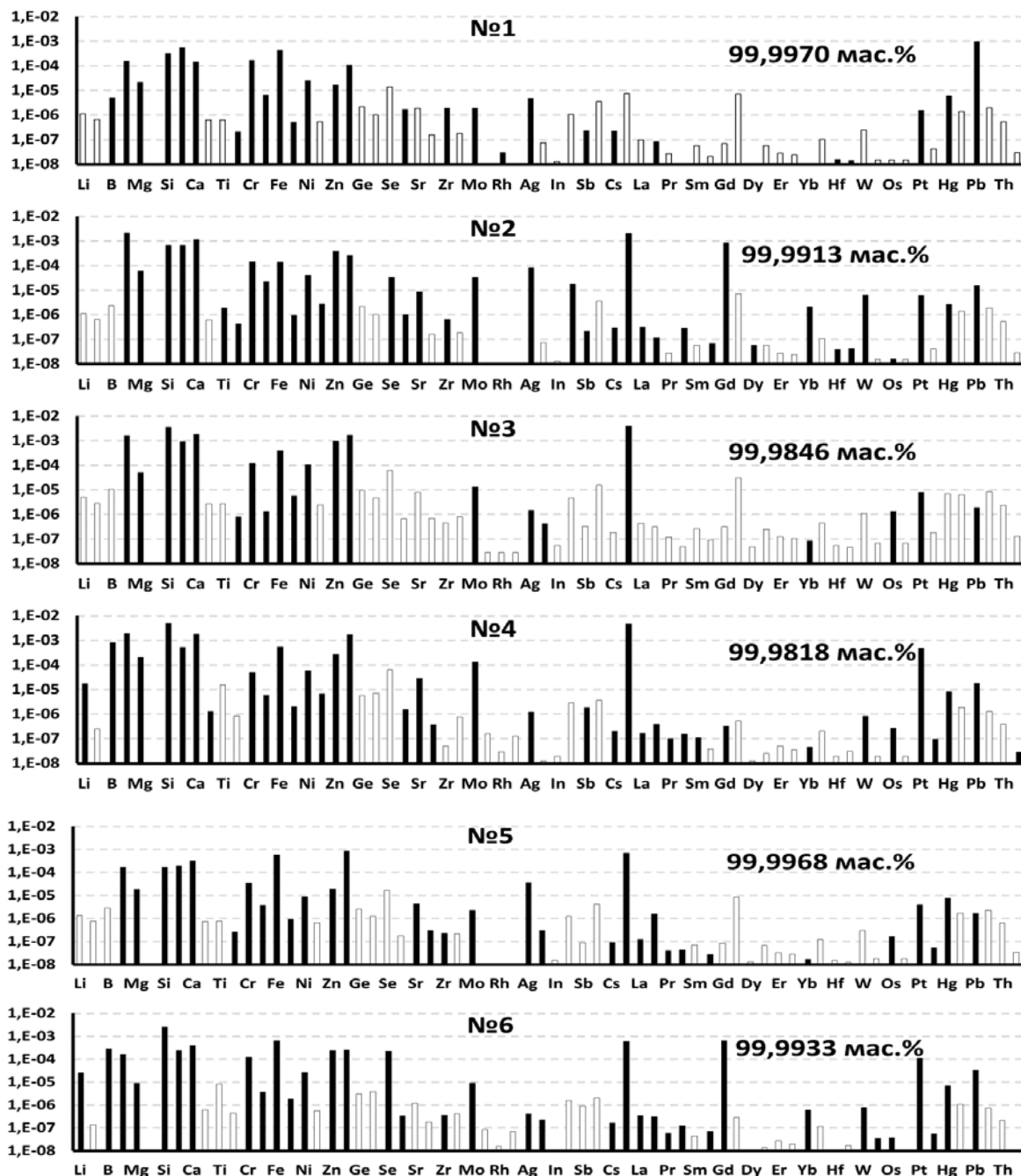


Рисунок 2. Примесный состав образцов три-(8-оксихинолята) алюминия до (№2,4,6) и после (№1,3,5) перекристаллизации в этаноле.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измеряли с помощью спектрофлуориметра Fluorolog FL-22 с двойной монохроматизацией входного и выходного излучений. При съемке кинетики ФЛ использовали короткоимпульсные диоды с длиной волны возбуждения 310 и 370 нм. Анализ спектров люминесценции образцов три-(8-оксихинолята) алюминия показал, что все полученные образцы излучают в зелёной области спектра, и после перекристаллизации исходного препарата в этаноле интенсивность люминесценции возрастает. Однако для образца №1 интенсивность увеличилась незначительно, это может быть связано с высокой дефектностью кристаллов Alq<sub>3</sub>.

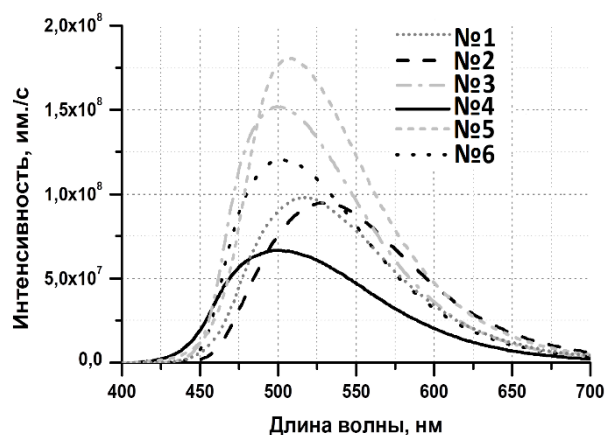
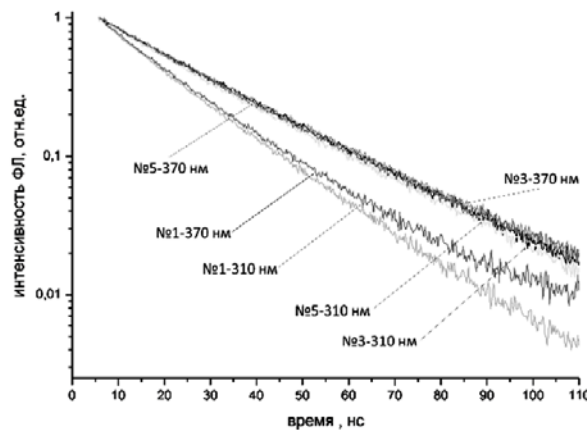


Рисунок 3. Спектры фотолюминесценции образцов Alq<sub>3</sub> при возбуждении длиной волны 370 нм.

Таблица 1 – Характеристики спектров фотолюминесценции препаратов Alq<sub>3</sub>.

	Площадь пика ФЛ	FWHM, нм	Длина волны максимума пика ФЛ, нм	Интенсивность пика ФЛ, имп./с	Химическая чистота, мас. %
№1	1,12×10 <sup>10</sup>	103,81	518	9,81×10 <sup>7</sup>	99,9970
№2	1,17×10 <sup>10</sup>	115,26	531	9,47×10 <sup>7</sup>	99,9913
№3	1,61×10 <sup>10</sup>	96,81	499	1,52×10 <sup>8</sup>	99,9846
№4	8,25×10 <sup>9</sup>	114,30	500	6,64×10 <sup>7</sup>	99,9818
№5	1,86×10 <sup>10</sup>	96,81	509	1,81×10 <sup>8</sup>	99,9968
№6	1,33×10 <sup>10</sup>	101,68	501	1,20×10 <sup>8</sup>	99,9933

Кинетика затухания ФЛ каждого образца описывается моноэкспоненциальной функцией (Рис. 4, Таб.2) для разных длин волн возбуждения (310 нм и 370 нм), что свидетельствует о наличии одного оптического центра. Образцы №3 и №5 имеют близкие времена затухания люминесценции. Образец №1 имел наименьшее время затухания ФЛ, но при этом характеризовался наибольшей шириной пика ФЛ. При этом максимум длины волны ФЛ образца №1 соответствовал 518 нм (см. Таб.1) и отличался от максимума для образцов №3 и №5 в более длинноволновую область. Последнее может свидетельствовать о том, что образцы №3,5 и №1 представляли разные полиморфные модификации Alq<sub>3</sub>.

Рисунок 4. Кинетика затухания люминесценции образцов Alq<sub>3</sub>.Таблица 2 – Спектрально-кинетические характеристики препаратов Alq<sub>3</sub>, очищенных перекристаллизацией.

Образец	Длина волны максимума пика ФЛ, нм	FWHM, нм	$\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{возб}}$ , нм	Параметры уравнения кинетики затухания ФЛ $Y = Y_0 + A_1 \cdot \exp(-(X-X_0)/t_1)$				Химическая чистота, мас. %
				$Y_0 \times 10^3$	$X_0$	$A_1$	$t_1, \text{нс}$	
№ 1	9,8×10 <sup>7</sup>	103,81	310	1,51	4,776	1,022	16,909	99,9970
			370	4,47	4,728	1,028	17,583	
№ 3	1,5×10 <sup>8</sup>	96,81	310	1,44	5,538	0,995	24,470	99,9846
			370	2,77	5,306	1,004	24,596	
№ 5	1,8×10 <sup>8</sup>	96,81	310	1,77	5,377	0,989	23,234	99,9968
			370	3,64	5,340	1,006	23,659	

В результате работы студентами первого курса по апробированной ранее на кафедре ХТК методике [2] было синтезировано и очищено три препарата три-(8-оксихинолята) алюминия. Кристаллы Alq<sub>3</sub> отличались не только габитусом и размерами, но и чистотой и люминесцентными свойствами. С учетом требований по чистоте полупроводникового материала не ниже 99,995 мас. % можно говорить о том, что в двух случаях из трех были получены препараты с чистотой выше 99,996 мас. %, что, с учетом низкой квалификации исполнительного персонала, подтверждает эффективность разработанной методики синтеза и очистки три-(8-оксихинолята) алюминия пригодного для его применения в OLED технологиях и выращивания монокристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования

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

#### Список литературы

- Costa J.C.S., Lima C.F.R.A.C., Santos L.M.N.B.F. Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes: Understanding the Crystal and Molecular Stability of the Tris(8-hydroxyquinolines) of Al, Ga, and In // J. Phys. Chem. C. 2014. Т. 118. № 38. С. 21762–21769.
- Avetisov R. и др. Fundamentals of organometallic electrophosphors synthesis under controlled temperature and ligand partial pressure // Dye. Pigment. 2019. Т. 161. С. 482–488.
- Аветисов Р.И. и др. Полиморфизм Три-(8-Оксихинолятов) Алюминия, Галлия И Индия // Доклады Академии Наук. 2014. Т. 454. № 2. С. 178–180.

УДК 548.51:548.52

Коваленко А.Э., Почиталкина И.А.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕЗАВИСИМЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

Коваленко Анна Эдуардовна – аспирантка 2-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; 191335@muctr.ru.

Почиталкина Ирина Александровна – доктор 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.

*В статье рассмотрены независимые методы анализа: комплексонометрический, спектрофотометрический и кондуктометрический, с помощью которых получены кинетические кривые кристаллизации сульфата кальция в водных растворах четырёхкратной степени пересыщения при температуре 25°C. Постоянную ионную силу создавали NaCl.*

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

## STUDYING THE PROCESS OF CRYSTALLIZATION OF CALCIUM SULPHATE IN AQUEOUS SOLUTIONS BY INDEPENDENT METHODS OF ANALYSIS

Kovalenko A.E., Pochitalkina I.A.

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

*The article considers independent methods of analysis: complexometric, spectrophotometric, and conductometric, which are used to obtain kinetic curves of crystallization of calcium sulfate in aqueous solutions with a fourfold degree of supersaturation at a temperature of 25°C. Constant ionic strength was created by NaCl.*

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

### Введение

Изучению процесса кристаллизации посвящено множество работ, однако универсальной методики исследования механизмов процесса кристаллизации, а также единого мнения относительно равновесной концентрации малорастворимых соединений не существует [1]. Это обусловлено рядом объективных и субъективных факторов. Например, отсутствие единого подхода при практическом изучении процесса кристаллизации: квалификация исходных реагентов и воды, условия создания пересыщения, различные методы исследования, присутствие механических примесей в растворе, приводят к противоречивым результатам экспериментальных исследований [2,3]. В связи с этим, разработка универсальной методики, включающей в себя независимые методы анализа, позволяющие детально изучить процесс кристаллизации и обосновать его механизм, является актуальной.

Целью настоящего исследования является изучение кинетики процесса кристаллизации сульфата кальция с помощью независимых методов анализа и интерпретация полученных результатов.

В задачи работы входило получение кинетических зависимостей концентрации ионов кальция, значения оптической плотности анализируемых растворов и показателя электропроводности от времени в процессе снятия пересыщения.

Объектами исследования являлись исходные растворы  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  концентрацией 0,1М, на фоне постоянной ионной силы, создаваемой

хлоридом натрия 0,1М, приготовленные на лабораторной дистиллированной воде. Рабочие растворы заданной степени пересыщения готовили сливанием исходных растворов в соответствующих количествах.

### Экспериментальная часть

#### Приборы и реактивы

Реактивы:  $\text{CaCl}_2$  (Sigma-Aldrich ASC reagent,  $\geq 96.0\%$ ),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (GOST 21458-75, RU; 98.94%), NaCl (99.9% х.ч., ГОСТ 4233-77), лабораторная дистиллированная вода ( $6 \mu\text{S}/\text{cm}$ ); 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.

Исходные растворы:  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  концентрацией 1М.

Рабочие растворы: раствор ЭДТА (трилон Б) концентрацией 0,05 моль/л; растворы  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  концентрацией 0,1196 М, на фоне постоянной ионной силы, приготовленные на лабораторной дистиллированной воде.

Приборы: Двухлучевой сканирующий УФ-ВИД спектрофотометр UNICO (точность  $\pm 2\%$ ), модель UV-2804 (длина волны 270 нм, кварцевая кювета ( $l=10$  мм), источник света - вольфрамовая галогенная лампа); ИК-спектрометр Nicolet iS5, Thermo Scientific; портативный многодиапазонный кондуктометр фирмы HANNA HI 8733 (точность  $\pm 3\%$ );

#### Результаты

В ходе исследования были проведены три серии опытов в одинаковых условиях и получены соответствующие кинетические кривые зависимостей концентрации ионов кальция, значения оптической плотности анализируемых растворов и показателя электропроводности от времени.

На примере раствора сульфата кальция четырехкратной степени пересыщения показаны результаты комплексонометрического метода анализа содержания ионов кальция в пробах, отобранных в заданное время из реакционного объема [4]. Как показано на рисунке 1 время индукции равно 35 минут. Далее для исследования кинетики кристаллизации сульфата кальция по длительности индукционного периода, жидкую фазу  $\text{CaSO}_4$  исследовали путём измерения удельной проводимости в ходе химической реакции при  $25^\circ\text{C}$ , рисунок 2. Время индукции равно 30 минут. Метод спектрофотометрии сходится с титрованием, время индукции равно 35 минут, рисунок 3. Для подбора длины волны использовали метод спектрометрии, который показал эффективность измерений при длине волны 270 нм.

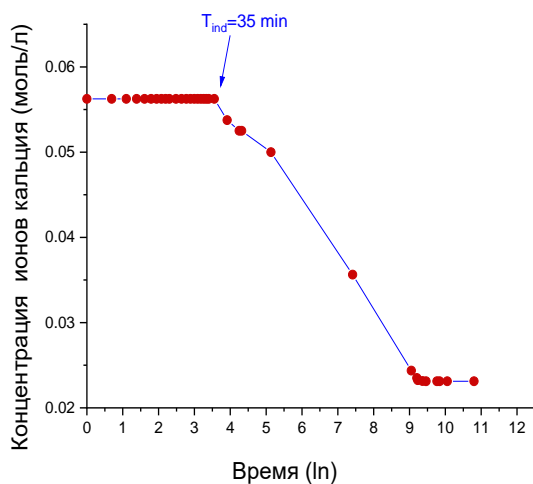


Рис.1 Зависимость концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  от времени

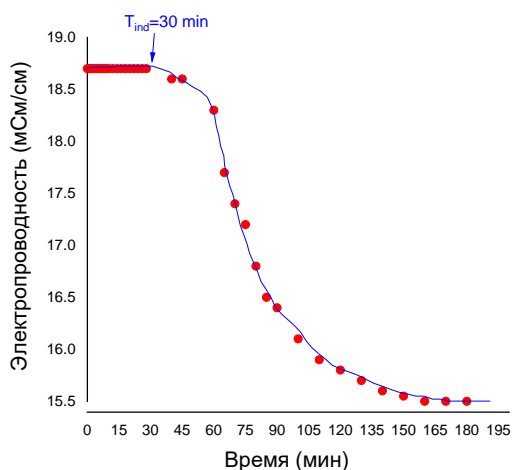


Рис.2 Зависимость электропроводности раствора сульфата кальция от времени

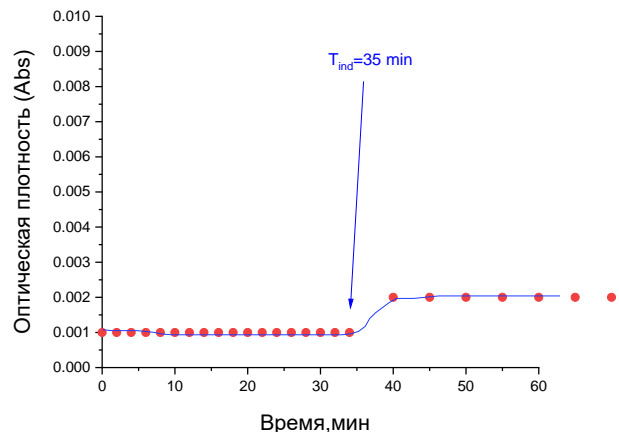


Рис.3 Зависимость оптической плотности раствора сульфата кальция от времени

## Заключение

### Обсуждение результатов эксперимента

Сравнение результатов независимых экспериментов показало, что кинетические зависимости, полученные при одинаковых концентрациях исходных реагентов соответствуют теоретическим представлениям о кристаллизации сульфата кальция, что на графиках (1 и 2) выражается в присутствии трех выраженных участков (ступеней кристаллизации). Несмотря на 100%-ю сходимость результатов количественного анализа, полученных комплексонометрическим и спектрофотометрическим методами, результаты измерения электропроводности исследуемого раствора отклоняются и показывают отличие в сокращении индукционного периода на пять минут (15%), что в рамках одного исследования является существенной погрешностью. При чем в данном случае играет роль именно систематическая погрешность, которая связана с проведением эксперимента, а не относительная ошибка метода анализа, которая, согласно [5] имеет более высокую точность 0.1-1% для титриметрического метода анализа, в отличие от методов спектрофотометрии и кондуктометрии, точность которых составляет 2%. Это может быть связано с более быстрым откликом и селективностью кондуктометрического метода анализа, в отличие от, например, комплексонометрического метода, который, исходя из результатов исследования, даёт систематическую погрешность 15%. Наличие систематической погрешности при применении комплексонометрического метода исследования может быть обусловлено техническими особенностями пробоотбора в заданные промежутки времени и вынужденным отсутствием перемешивания в объёме реакционного сосуда, которое, как известно, увеличивает скорость кристаллизации. Можно предположить, что спектрофотометрический метод так же завышает значение скорости индукционного периода,

вследствие задержки во времени, из-за переноса объема анализируемого раствора в кювету для измерения.

#### Выводы

Кондуктометрический метод показывает большую эффективность на данном этапе работы, чем методы 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% [6]. Измерение электропроводности и титрование позволяют рассчитать порядок реакции и константу скорости экспериментально, что дает более полную картину понимания процесса, а это, в свою очередь, позволит более глубоко изучать влияние интересующих всех факторов (применение ингибиторов, ионная сила, температура, и т.д.) на процесс кристаллизации и других схожих систем.

Сравнение независимых методов показывает, что необходима дальнейшая разработка универсальной методики, включающей в себя комбинацию различных методов, каждый из которых требует дополнительных уточнений условий проведения эксперимента. Поскольку результаты исследований различными методами имеют существенное отклонение друг от друга, необходимо совершенствование существующих

методологических подходов, которые применяются для исследования кристаллизации сульфата кальция для глубокого понимания процесса кристаллизации, корректного обоснования его механизма и достижения сходимых результатов у разных групп ученых.

#### 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. Современное состояние разработок биоразлагаемых ингибиторов солеотложений для различных систем водопользования (обзор), Попов К.И., Ковалева Н.Е., Рудакова Г.Я., Комбарова С.П., Ларченко В.Е. М.: Водоподготовка и водно-химический режим//Теплоэнергетика, 2016, № 2, с. 46–53.
3. Barite Crystallization in Presence of Novel Fluorescent-tagged Antiscalants, Maxim Oshchepkov, Konstantin Popov, Anastasiya Ryabova, Anatoly Redchuk, Sergei Tkachenko, Julia Dikareva, Elena Koltinova, International Journal of Corrosion and scale inhibition, ISSN 2305-6894, 2019, Vol.8, No.4, pp.998-1021
4. Химическая энциклопедия. Т.2.- М.: Химия, 1990 г.
5. Аналитическая химия: в 2 томах. / Г. Кристиан; пер. с англ. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009
6. 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.



УДК

Костанов И.М., Сибирякова И.Б. Почиталкина И.А.

## ОЧИСТКА МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА МЕТОДОМ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОТ ИЗОМОРФНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ

**Костанов Илья Максимович**, магистрант 1 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

**Сибирякова Ирина Борисовна**, магистрант 1 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов 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, e-mail: [pochitalkina@list.ru](mailto:pochitalkina@list.ru); Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

*Были рассмотрены различные, потенциально способные ионы к изоморфному замещению в структуре монокальцийфосфата, а также способы очистки вещества от изоморфнозамещенных примесей. Также был кристаллизован монокальцийфосфат, полученный по рециркуляционному способу из бедного фосфатного сырья, а также определено количество стадий процесса очистки вещества.*

**Ключевые слова:** фосфатное сырье, разложение, изоморфизм, монокальцийфосфат, перекристаллизация.

## PURIFICATION OF MONOCALCIUM PHOSPHATE BY RECRYSTALLIZATION FROM ISOMORPHICALLY SUBSTITUTED IMPURITIES

Kostanov I.M, Sibiryakova I.B, Pochitalkina I.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia 125047, Moscow, Miusskaya sq., 9.

*Various potentially capable ions for isomorphic substitution in the structure of monocalcium phosphate were considered, as well as methods for purifying the substance from isomorphically substituted impurities. The monocalcium phosphate obtained by the recirculation method from poor phosphate raw materials was also crystallized, and the number of stages of the substance purification process was determined.*

**Key words:** phosphate feedstock, decomposition, isomorphism, monocalcium phosphate, recrystallization.

Монокальцийфосфат ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) – является сравнительно дешевым и эффективным удобрением, которое применяется в сельском хозяйстве для повышения плодородия почв. Так же подготовленный МКФ может использоваться как кормовая добавка для обогащения и балансирования рационов питания сельскохозяйственных животных.

Монокальцийфосфат получают методом кислотной экстракции фосфатных руд. Эти руды являются полиминеральным сырьем и кроме фосфатного минерала содержат примеси карбонатов, железа, алюминия, редкоземельных элементов и тяжелых металлов. В процессе кислотной переработки руды примеси, содержащиеся в сырье и кислоте, взятой на разложение, могут переходить в состав продукта, что приводит к его загрязнению.

Кормовые фосфаты, такие как монокальцийфосфат, дикальцийфосфат и трикальцийфосфат выпускают в меньших количествах, по сравнению с удобрениями. Кормовые фосфаты зачастую используются в качестве минеральной добавки к животным сельскохозяйственным кормам. Поэтому Данные продукты не должны включать в себя большое

количество примесей, в таблице 1 приведены требования к кормовым фосфатам [1].

*Таблица 1 – Требования к кормовым фосфатам кальция [2].*

Наименование показателя	$\text{P}_2\text{O}_5$ , %	$\text{Ca}^{2+}$ , %	F <sup>-</sup> , %
Монокальцийфосфат (1-й сорт)	55-56	не более 18	не более 0,2
Монокальцийфосфат (2-й сорт)	50-51	не более 18	не более 0,2

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

Задачами исследования являлись:

1. Получение монокальцийфосфата из модельных растворов, которые соответствуют. Реальному раствору;
2. Изучение процесса перекристаллизации;
3. Применение методов химического и инструментального анализа для получения характеристик исходного сырья и итогового продукта;
4. Определение количества стадий перекристаллизации МКФ.

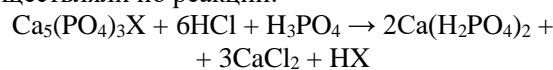


Исходным сырьём послужил бедный фосфорит Вятско-Камского месторождения. Методом ситового анализа фосфорит был разделен на 7 фракций. И по результатам химического анализа было определено, что Вятско-Камский фосфорит представляет собой полиминеральное сырьё. В таблице 2 представлен химический состав ВКФ, полученный экспериментальным путем.

Получение монокальцийфосфата (МКФ) из бедного сырья осуществляли по рециркуляционной технологии. Достоинством процесса с рециклом является то, что оформление процесса позволяет обеспечить ресурсосберегающую технологию и

снизить себестоимость продукции. Недостатком такой технологии является накопление примесей и необходимость своевременного их выведения из процесса [3].

Получение МКФ из бедного сырья осуществляли по реакции:



Структура монокальцийфосфата, который был получен по рециркуляционной технологии представлена ниже на рисунке 1. Данные кристаллы получены при нормальных условиях в неизотермическом режиме.

Таблица 2. Анализ бедного фосфорита Вятско-Камского месторождения

	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>	Прочие примеси
Процентное содержание компонентов, %	23,8	5,4	2,9	34,9	0,45	3,4	10	19,2



Рисунок 1. Кристаллы монокальцийфосфата после кристаллизации  
а) – Увеличение 4х, б) – Увеличение 10х.

Изоморфное замещение — это процесс образования твердых растворов замещения, способных замещать друг друга в структуре кристалла. Очистка от сорбированных примесей осуществляется с помощью промывки продукта, а для очистки от изоморфнозамещенных примесей необходимо использовать метод перекристаллизации [4].

Для изоморфного замещения ионов должны выполняться следующие условия: правило

Гольдшмидта, согласно которому изоморфизм возможен только между ионами, размер которых различается не больше, чем на 10-15 %, однако необходимо еще учитывать и электроотрицательность элементов, которая не должна различаться более чем на 0,4. Ниже приведена таблица 2 с данным электроотрицательности и радиусами ионов.

Таблица 2. Значения электроотрицательности и радиуса ионов Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> [5].

	Электроотрицательность (по Л. Полингу)	Радиус иона, Å (по Гольдшмидту)
Ca <sup>2+</sup>	1,00	1,06
Mg <sup>2+</sup>	1,31	0,78
Fe <sup>2+</sup>	1,83	0,67
Al <sup>2+</sup>	1,61	0,57

Как следует из таблицы этим условиям удовлетворяет только  $Mg^{2+}$ , поэтому имеется возможность изоморфного замещение ионов  $Ca^{2+}$ , на ионы  $Mg^{2+}$ . Поскольку замещение ионов  $Ca^{2+}$  на ионы  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  в структуре МКФ невозможно, следовательно, эти примеси будут находиться в диффузионном слое маточного раствора, который можно успешно очистить промывкой холодной водой. А для удаления изоморфнозамещенных ионов  $Mg^{2+}$  необходимо применять перекристаллизацию монокальцийфосфата, которая заключается в растворении полученного продукта и его дальнейшей кристаллизации. Поскольку примеси магния находятся не на поверхности вещества, а в структуре получаемого продукта, то простой промывкой очистить монокальцийфосфат от изоморфных примесей не представляется возможным.

Основываясь на теоретических представлениях, очистка монокальцийфосфата позволяет снизить концентрацию примесей, однако одной ступени перекристаллизации будет недостаточно, согласно техническим представлениям, необходимо будет провести как минимум две ступени с целью получения продукта заданного качества.

Стоит отметить, что помимо веществ, приведенных в работе, также к изоморфному

замещению подвержены и другие ионы, такие как:  $Na^+$  и  $K^+$ , которые могут встречаться в рудах и фосфоритах, используемых для получения монокальцийфосфата других месторождений.

#### Список литературы:

1. Позин М. Е. Технология минеральных удобрений: Учебник для вузов. 6-е изд., перераб. – Л.: Изд. Химия, 1989. – 352 с.
2. ГОСТ 23999-80 Кальция фосфат кормовой. Технические условия. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам. 1980. – 9 с.
3. 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.
4. Зайцев О.С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции. Учеб. Пособие для вузов. – М.: Изд. Химия, 1990. – 177 с.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Издание четвертое, переработанное и дополненное. – М.: Изд. Химия, 1971. – 456 с.

УДК 544.723:678.84

Куликова Л.А., Хан Хту Аунг, Дудолодов А.О., Алехина М.Б., Иванов А.Г.

## АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

**Куликова Луиза Александровна**, студент 2 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

**Хан Хту Аунг**, студент 1 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

**Дудолодов Александр Олегович**, аспирант 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](mailto: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 изотермы адсорбции паров воды при 20°C на твердых полиорганосилоксанах, содержащих различные функциональные группы (R) – {[SiO<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[RSiO<sub>3/2</sub>][O<sub>1/2</sub>H]<sub>x</sub>]<sub>n</sub>, полиметилсилесквиоксаны – {[MeSiO<sub>3/2</sub>][O<sub>1/2</sub>H]<sub>y</sub>]<sub>m</sub> и кремнеземы – {[SiO<sub>2</sub>]<sub>k</sub>[O<sub>1/2</sub>H]<sub>z</sub>]<sub>p</sub>. Полученные изотермы принадлежат к типам II, V и VII по классификации ИЮПАК. На основе данных по адсорбции воды и бензола рассчитаны значения индекса гидрофобности материалов. Образцы полиорганосилоксана с бензоимидазолэтильной группой и полиметилсилесквиоксана обладали наибольшими значениями индекса гидрофобности, 1,9-2,0.*

**Ключевые слова:** полиорганосилоксаны, адсорбция, пары воды

## WATER VAPOR ADSORPTION ON POLYORGANOSILOXANES WITH DIFFERENT FUNCTIONAL GROUPS

Kulikova Luisa, Han Htoo Aung, Dudoladov Alexander, 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, isotherms of water vapor adsorption at 20 ° C on solid polyorganosiloxanes containing various functional groups (R) – {[SiO<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[RSiO<sub>3/2</sub>][O<sub>1/2</sub>H]<sub>x</sub>]<sub>n</sub>, polymethylsilsequioxanes – {[MeSiO<sub>3/2</sub>][O<sub>1/2</sub>H]<sub>y</sub>]<sub>m</sub> and silicas – {[SiO<sub>2</sub>]<sub>k</sub>[O<sub>1/2</sub>H]<sub>z</sub>]<sub>p</sub>. The obtained isotherms belong to types II, V, and VII according to the IUPAC classification. Based on the data on the adsorption of water and benzene, the values of the hydrophobicity index of the materials were calculated. Samples of polyorganosiloxane with a benzoimidazoleethyl group and polymethylsilsequioxane had the highest values of the hydrophobicity index, 1.9-2.0.*

**Keywords:** polyorganosiloxanes, adsorption, water vapor

Полиорганосилоксаны представляют интерес для исследователей благодаря своим хорошим диэлектрическим характеристикам, высокой термостойкости, гидрофобности и физиологической инертности.

Полиорганосилоксан представляет собой макромолекулу с чередующимися атомами кремния и кислорода в главной цепи и является самым распространенным представителем кремнийорганических полимеров. В зависимости от метода синтеза и общей функциональности мономеров, взятых для полимеризации, можно получить полиорганосилоксаны различного строения: линейного, разветвленного, циклического, лестничного и полиэдрического [1]. Полиэдрические полимеры чаще всего образуются в результате использования трех- или четырех-функциональных галоген- алкокси- и ацетокси-силанов или их смеси в

золь-гель процессе. Самым распространенным золь-гель процессом является гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в водной или водно-спиртовой среде в присутствии, как кислот, так и оснований.

Получаемые таким методом материалы относят к гибридным органо-неорганическим композитам, обладающим новым комплексом свойств, вследствие необычного сочетания различных по химической природе блоков [2].

Определенные свойства силоксановой (SiOSi) поверхности кремнезема (SiO<sub>2</sub>) придают силанольные (SiOH) группы, которые образуются при взаимодействии «остаточных валентностей» с водой уже при обычной температуре. Многочисленные исследования показывают, что адсорбция полярных молекул происходит наиболее сильно на

поверхностных силанольных группах, не связанных водородными связями с соседними.

Целью настоящей работы было исследование адсорбции паров воды при комнатной температуре на образцах полиорганосилоксанов с привитыми органическими группами  $\{[\text{SiO}_2]_3[\text{RSiO}_{3/2}][\text{O}_{1/2}\text{H}]_x\}_n$ , силесквioxсана  $\{[\text{MeSiO}_{3/2}][\text{O}_{1/2}\text{H}]_y\}_m$  и кремнезема  $\{[\text{SiO}_2]_k[\text{O}_{1/2}\text{H}]_z\}_p$ .

Все образцы полиорганосилоксанов были получены в Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС). Полиорганосилоксаны синтезировали из смеси тетра- и органотри-алкоксисиланов золь-гель методом. Перечень полученных образцов представлен в таблице. В составе образцов преобладали частицы диаметром 2 мкм.

Изучение адсорбции воды и бензола эксикаторным методом при комнатной температуре проводили на предварительно дегидратированных образцах адсорбентов при 200 °С в токе азота.

Равновесную величину адсорбции по парам воды образца материала,  $a$  в г/100г образца вычисляли по формуле:

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_3} \cdot 100$$

где  $m_1$  – масса бюкса с образцом материала после окончания процесса сорбции, г;  $m_2$  – масса бюкса с образцом материала после высушивания образца до постоянной массы, г;  $m_3$  – масса высушенного до постоянной массы бюкса, г.

Аналогично рассчитывали равновесную величину адсорбции бензола после выдерживания образца в эксикаторе с бензолом при 20 °С до состояния равновесия.

Для определения индекса гидрофобности (Hydrophobicity index), НИ использовали формулу [3]:

$$\text{НИ} = \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_6}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

где  $a_{\text{C}_6\text{H}_6}$  и  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  – величины адсорбции паров бензола и воды, ммоль/г.

Таблица. Значения равновесных емкостей образцов по парам воды и бензола при 20 °С

№ образца	Полиорганосилоксан с органическим радикалом (R)	$a_{\text{H}_2\text{O}}$ , ммоль/г	$a_{\text{C}_6\text{H}_6}$ , ммоль/г	НИ
1	[β-(имидазол)этил]	10,3	3,4	0,3
2	3,5-диметил-N,β-этил	2,7	4,9	<b>1,9</b>
3	[β-(бензоимидазол)этил]	2,4	2,0	0,8
4	Диэтиламинометил	20,8	16,9	0,8
5	Фенил	25,2	5,4	0,2
6	2-метилимидазолил	10,8	2,5	0,2
7	Метил	32,1	10,8	0,3
8	3-Аминопропил	11,3	2,4	0,2
9	$\{[\text{MeSiO}_{3/2}][\text{O}_{1/2}\text{H}]_y\}_m$	0,8	1,6	<b>2,0</b>
10	$\{[\text{SiO}_2]_k[\text{O}_{1/2}\text{H}]_z\}_p$	43,6	0,6	0,01

На рис. 1 а и б представлены изотермы адсорбции паров воды при 20 °С на образцах силесквioxсанов с различными функциональными группами после прогрева в токе азота при 200 °С.

Как видно из рисунка 1а, изотермы адсорбции паров воды на образцах 1,2,6 и 10 (с β-(имидазол)этильной, 3,5-диметил-N,β-этильной, 2-метилимидазольной и гидроксильной группами) имеют ступень в диапазоне изменения относительной влажности,  $\varphi = 32-45 \%$ , после которой следует плато.

Исключение составляет образец 10 с гидроксильными функциональными группами, на котором при  $\varphi > 60 \%$  наблюдали дальнейший рост величины адсорбции. Эти образцы силесквioxсанов относятся к гидрофильным материалам, а изотермы адсорбции паров воды на них относят к типу II по классификации ИЮРАК [3], характеризующимся относительно высокими значениями величины адсорбции воды при умеренных значениях относительной влажности.

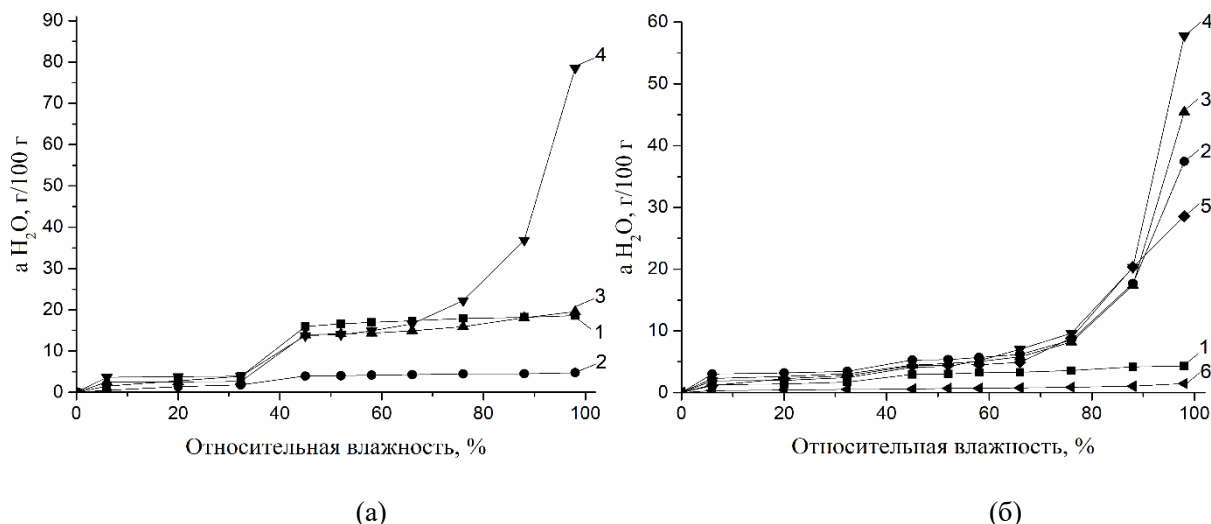


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров воды при 20 °С на образцах силесквиоксанов с различными функциональными группами после прогрева в токе азота при 200 °С.  
 (а): 1 – образец №1, 2 – образец №2, 3 – образец №6, 4 – образец №10;  
 (б): 1 – образец №3, 2 – образец №4, 3 – образец №5, 4 – образец №7, 5 – образец №8, 6 – образец №9.

Механизм адсорбции паров воды на силесквиоксанах включает следующие последовательные стадии: адсорбцию на первичных поверхностных центрах (ППЦ) при низких значениях относительной влажности; формирование кластеров адсорбированной воды за счет образования водородных связей с молекулами воды, адсорбированными на ППЦ; рост кластеров и их слияние с последующим объемным заполнением пор. Степень в диапазоне изменения относительной влажности 32-45 % относится к формированию кластеров молекул воды за счет взаимодействия типа адсорбат-адсорбат.

Изотермы адсорбции паров воды на образцах 4,5,7,8 (диэтиламинотетилной, фенильной, метильной, аминопропильной группами) представляют собой изотермы V типа (рис. 1б), которые характеризуются адсорбцией небольшого количества воды за счет взаимодействия молекул H<sub>2</sub>O с ППЦ в диапазоне изменения относительной влажности от 0 до 70 % до тех пор, пока величина адсорбции не возрастет в результате образования кластеров воды при значениях  $\phi > 70$  %. Эти образцы можно классифицировать, как гидрофобные или слабо гидрофильные материалы [3].

Образцы 3 и 9 (с  $\beta$ -(бензоимидазол)этильной и метильной группами) относятся к типу VII изотерм

по классификации ИЮРАК: во всем диапазоне изменения относительной влажности эти адсорбенты поглощали следовое количество воды. Следовательно, их можно считать сильно гидрофобными материалами [3].

Таким образом, методом гидролитической поликонденсации тетра-алкоксисиланов были получены материалы, обладающие гидрофобной поверхностью и характеризующиеся индексом гидрофобности 1,9-2,0. Изменение гидрофобности (гидрофильности) материалов при прививке органического модификатора существенно расширяет области применения модифицированных материалов.

#### Список литературы

1. Baney R.H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T. Silsesquioxanes // Chem. Rev. - 1995. - V. 95. № 5. - P. 1409-1430.
2. Бочкарёва С.С. Синтез гибридных композитов золь-гель методом. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т.6, №3. С. 81 – 93.
3. Eng-Poh Ng, Mintova S. Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity. // Microporous and Mesoporous Materials. 2008. V. 114, № 1-3. P. 1–26.

УДК 631.851

Лихошерст А. Е., Почиталкина И. А.

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ФОСФАТНОМ СЫРЬЕ

**Лихошерст Алексей Евгеньевич**, магистрант 1 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; E-mail: [alihosherst@inbox.ru](mailto: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.

*На основании литературных данных обоснован выбор спектрофотометрического метода анализа редкоземельных металлов в фосфатном сырье. В координатах  $D=f(C)$  получены калибровочные зависимости индивидуальных редкоземельных металлов и их смеси, установлены пределы количественного определения в разбавленных растворах, определена область рабочих значений концентраций, обеспечивающих корректную интерпретацию экспериментальных данных.*

**Ключевые слова:** редкоземельные металлы, спектрофотометрия, определение, лантан, тербий, церий.

## QUANTITATIVE DETERMINATION OF RARE EARTH METALS IN PHOSPHATE RAW MATERIALS

Likhosherst Aleksey Evgenievich, Pochitalkina Irina Aleksandrovna

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

*Based on the literature data, the choice of the spectrophotometric method for the analysis of rare earth metals in phosphate raw materials is substantiated. In the coordinates  $D = f(C)$ , the calibration dependences of individual rare-earth metals and their mixtures were obtained, the limits of quantitative determination in dilute solutions were established, and the range of working concentration values was determined, which ensure the correct interpretation of the experimental data.*

**Keywords:** rare earth metals, spectrophotometry, determination, lanthanum, terbium, cerium.

Редкоземельные металлы (РЗМ), благодаря своим уникальным свойствам, являются основными материалами для развития высокотехнологичных отраслей, таких как космонавтика, атомная промышленность, радиоэлектроника. Спрос на редкоземельную продукцию увеличивается с каждым годом, что обуславливает дефицит РЗМ. Минеральные руды являются не восполняемым источником РЗМ. Из известного множества

минералов, содержащих редкоземельные металлы, промышленное значение имеет лишь часть из них: монацит ( $\text{CePO}_4$ ), ксенотим ( $\text{YPO}_4$ ), бастнезит ( $\text{CeCO}_3\text{F}$ ), итросинхизит ( $\text{Y}(\text{CaCO}_3)_2\text{F}$ ), лопарит ( $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$ ) [1]. Поэтому поиск альтернативных источников сырья и разработка технологических решений, обеспечивающих их эффективную переработку, является приоритетным направлением.

Таблица 1. Содержание РЗМ в различных объектах [3]

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

Единственным отечественным месторождением РЗМ, разрабатываемым в настоящее время, является Ловозеровское. Оно расположено в Мурманской области и содержит, преимущественно, лантоноиды цериевой группы. Освоению прочих известных объектов препятствует отсутствие конкурентоспособных технологий переработки руд с

выделением концентратов на фоне доминирующей роли Китая на рынке редкоземельных металлов [2]. Анализ основных видов российского минерального сырья, используемого в химической промышленности, показал, что для воссоздания отечественной редкоземельной промышленности в качестве сырьевого источника для производства

редкоземельных металлов целесообразно рассматривать не только освоение новых месторождений. Так как лантаноиды могут аккумулироваться в фосфоритах и апатитах, являющихся сырьем для производства экстракционной фосфорной кислоты и фосфорных удобрений, возможность попутного извлечения РЗМ из эксплуатируемых руд может быть перспективной.

Согласно литературным данным, содержание РЗМ в фосфатном сырье не превышает 1,5 %. Бесспорно, эта цифра сравнительно мала при сопоставлении с собственно редкоземельными рудами, но с учетом объемов переработки фосфатного сырья становится понятным, что фосфориты и апатиты действительно являются потенциально важным источником сырья для получения РЗМ. Одним из определяющих преимуществ попутного извлечения РЗМ является высокая экологическая безопасность процесса, поскольку в этом случае не генерируются радиоактивные отходы, как при использовании радиационных источников РЗМ.

Комплексная технология переработки фосфатного сырья позволяет повысить рентабельность производства и получить несколько видов продукции, в том числе концентрат РЗМ. Перспективность извлечения последнего зависит от его содержания в сырье. С учетом промышленно значимых запасов фосфатных руд, в ряде случаев, реализация их комплексной переработки, в том числе с извлечением концентрата РЗМ, даже при меньшем содержании в руде может представлять интерес. Поскольку состав полученных концентратов соответствует составу РЗМ в минеральном сырье, определение их содержания становится крайне важной аналитической задачей.

В аналитической практике для определения редкоземельных металлов используют химические и инструментальные методы [4,5]. В первую группу входят объёмный, гравиметрический и электрохимический методы анализа. Во вторую – методы рентгенофлуоресцентного (РФА), спектрофотометрического (СФМ), масс-спектроскопического анализа с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) и другие.

Согласно литературным данным за последние двадцать лет для определения РЗМ (в том числе и в минералах) [5] чаще других использовались: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES), нейтроноактивационный анализ (НАА) и рентгеновская флуоресценция (XRF), что объясняется развитием инструментальной базы.

Цель исследования: выбор метод анализа для количественного определения РЗМ в минеральном сырье на основании литературных и экспериментальных данных.

Задачи:

- 1) Анализ литературных данных о методах количественного определения РЗМ и выбор оптимального метода анализа;
- 2) Приготовление стандартных растворов  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и их смеси в соотношении 1:1:1 (0,01 мг/мл);
- 3) Определение длины волны для стандартных растворов
- 4) Определение пределов обнаружения РЗМ выбранным методом и установление линейной области измерений в координатах  $D=f(C)$ ;
- 5) Построение калибровочных графиков  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и их смеси в соотношении 1:1:1 ( $C(\text{РЗМ}) = 0,005 - 0,05$  мг/100мл);
- 6) Обработка результатов параллельных анализов, оценка точности определения используемого метода и сравнение с результатами определения РЗМ независимым методом анализа.

Для приготовления стандартных растворов  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  концентрацией 0,01 мг/мл и их смеси в соотношении 1:1:1 использовали реактивы:

- Лантан азотнокислый  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ТУ 6-09-4676-83)
- Тербий азотнокислый  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ТУ 6-09-4676-83)
- Церий азотнокислый  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ТУ 6-09-4676-83)

Измерения проводились на спектрофотометре КФК-03-01.

Для выбора метода количественного определения РЗМ в фосфатном сырье выполнен анализ литературных данных. По результатам которого, наиболее приемлемым методом определения индивидуального содержания компонентов является СФМ в комплексе с окислительно-восстановительным методом титрования. Ввиду разной оптической плотности растворов комплексов редкоземельных металлов с арсеназо III появляется возможности их индивидуального определения в смеси. Построение калибровочных растворов индивидуальных компонентов позволяет повысить точность определения.

По литературным данным [6] установлено, что применением арсеназо III повышается чувствительность фотометрического методов анализа, согласно которому редкоземельные металлы (Y, La и лантаниды) взаимодействуют с арсеназо III (ТУ 6-09-4151-75) в слабокислой среде (pH=1,5-3,5). Фосфаты могут присутствовать в количестве до 20 мг на 25 мл. Влияние кальция может быть практически полностью устранено введением такого же количества Са в нулевой раствор. Железо и алюминий не мешают определению до соотношения Me:РЗМ=300:1, однако окисное железо необходимо предварительно восстановить аскорбиновой



кислотой. Для устранения мешающего действия алюминия он маскируется сульфосалициловой кислотой; другие элементы, образующие в растворах одно- и двухзарядные катионы, практически не мешают количественному определению. Значительное мешающее действие на точность определения РЗМ этим методом оказывают Th, Zr, U, Bi, Cu, а также фториды.

На примере анализа стандартных растворов индивидуальных компонентов и их смеси получен массив данных и построены графические зависимости оптической плотности от их концентрации. Необходимым условием для применения закона светопоглощения является линейная зависимость оптической плотности от концентрации определяемых элементов.

На графике  $D=f(C)$  в области малых значений концентраций ( $C(\text{La}^{3+})=0,002\div 0,005\text{мг}/100\text{мл}$ ;

$C(\text{Ce}^{3+})=0,002\div 0,005\text{мг}/100\text{мл}$ ;  
 $C(\text{Tb}^{3+})=0,003\div 0,005\text{мг}/100\text{мл}$ ) наблюдается отклонение от линейной зависимости, что исключает возможность применения метода спектрофотометрии. Экспериментальным путем установлена минимальная определяемая концентрации индивидуальных компонентов РЗМ методом СФМ. Определен предел обнаружения РЗМ, который для лантана и церия составляет 0,002 мг/100мл, а для тербия значение минимальной определяемой концентрации соответствует 0,003 мг/100мл.

Получены калибровочные графики, соответствующие области линейной зависимости концентраций в диапазоне 0,005 - 0,05 мг/100мл, характерные для всех определяемых компонентов и их суммы [6], соответствующие им математические зависимости и коэффициент детерминации представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристика калибровочных прямых

Исследуемый элемент	$\text{La}^{3+}$	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{Tb}^{3+}$	$\text{La}^{3+}: \text{Ce}^{3+}: \text{Tb}^{3+}$
Уравнение прямой	$y = 2,9606x - 0,0056$	$y = 2,2707x - 0,0031$	$y = 2,5503x - 0,002$	$y = 2,8387x - 0,0044$
Коэффициент детерминации	0,9942	0,9967	0,9909	0,9933

Корректность аналитического определения РЗМ в фосфатном сырье методом СФС подтверждена с помощью независимого масс-спектрометрического метода анализа с индуктивно связанной плазмой. Полученные данные свидетельствуют о возможности определения РЗМ с достаточно высокой точностью, о чем свидетельствует коэффициент детерминации близкий к единице. Задачей будущего периода является определение РЗМ на реальных образцах фосфатных руд.

#### Список литературы:

1. Киселев Е. А. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году». Москва, - 2020. - 494 с.
2. Руды редкоземельных металлов в России / В. В. Архангельская, Т. Ю. Усова, Н. Н. Лагонский, Л. Б. Чистов // Минеральное сырье (Серия геолого-экономическая). №19. М.: Изд-во ВИМС, 2006. 72 с;
3. 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.
4. Рябчиков, Д.И., Вайнштейн Э.Е. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. – М.:Наука,1966. – 329 с;
5. Горбатенко А.А. Ревина Е.И. Инструментальные методы определения редкоземельных элементов (обзор)/Анализ вещества//Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014.Т.80. - №4. С.7-19;
6. Савин С. Б. Арсеназо Ш. Методы фотометрического определения редких и актидных элементов. М. 1966

УДК 661.525

Мазурок Г.В., Почиталкина И.А.

## ВАРИАНТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПРОДУКТА В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

Мазурок Георгий Викторович – студент 4-ого курса 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, Миусская площадь, 9.

*В статье рассмотрены технологии получения аммиачной селитры с модифицирующими добавками, приведены результаты сравнения контролируемых показателей продукта: гранулометрического состава, содержания влаги и статической прочности.*

*Ключевые слова: аммиачная селитра, грануляционная башня, барабанная грануляция, скоростной барабанный гранулятор, гранулометрический состав, механические свойства.*

## OPTIONS FOR OBTAINING A GRANULAR PRODUCT IN THE PRODUCTION OF AMMONIUM NITRATE

*The article discusses options for granulation of ammonium nitrate melt with various additives, presents the results of particle size distribution, moisture content and static strength in the finished product.*

*Key words: high-density ammonium nitrate, granulation tower, drum granulation, high-speed drum granulator, particle size distribution, mechanical properties.*

**Введение**

Аммиачная селитра (АС) является одним из наиболее эффективных азотных удобрений, поскольку является безбалластным, имеет высокое содержание азота (34,5%) в легкодоступной форме и сравнительно низкую стоимость, благодаря чему пользуется спросом на внутреннем и внешнем рынках.

С целью расширения ассортимента аммиачной селитры, улучшения качества выпускаемой продукции и снижения экологической нагрузки при ее производстве технология ее получения постоянно совершенствуется. Особенно активно модернизация шла в период с 1960 до 1972 год. По мере усовершенствования технологии появились промышленные схемы: АС-60, АС-67, АС-72, АС-72М, увеличился объем выпускаемой продукции, снизилась экологическая нагрузка, улучшилось качество выпускаемой продукции, а также расширился ее ассортимент [1].

На сегодняшний день самым распространенным методом получения гранулированной аммиачной селитры, в том числе, и с модифицирующими добавками является грануляция высококонцентрированного плава в башне.

Статистические данные [2] свидетельствуют, что эта технология уже не позволяет получать продукт, соответствующий современным требованиям безопасности производства, хранения и транспортировки. Причиной тому является полиморфизм, нестабильный грансостав, гигроскопичность, слеживаемость.

Одним из перспективных направлений в этой сфере является барабанная грануляция плава, которая позволяет получать продукт требуемого качества и высокой статической прочности [3].

Целью данной работы являлось изучение вариантов грануляции плава аммиачной селитры с различными неорганическими добавками и аппаратного оформления этой стадии.

В задачу работы входило изучение технологии грануляции аммиачной селитры по схеме АС-72М и сравнение ее с современными предлагаемыми альтернативными методами.

**Способы получения аммиачной селитры и анализ полученного гранулированного продукта**

1 способ – получение аммиачной селитры в грануляционной башне. Схема АС-72М приведена на рис. 1

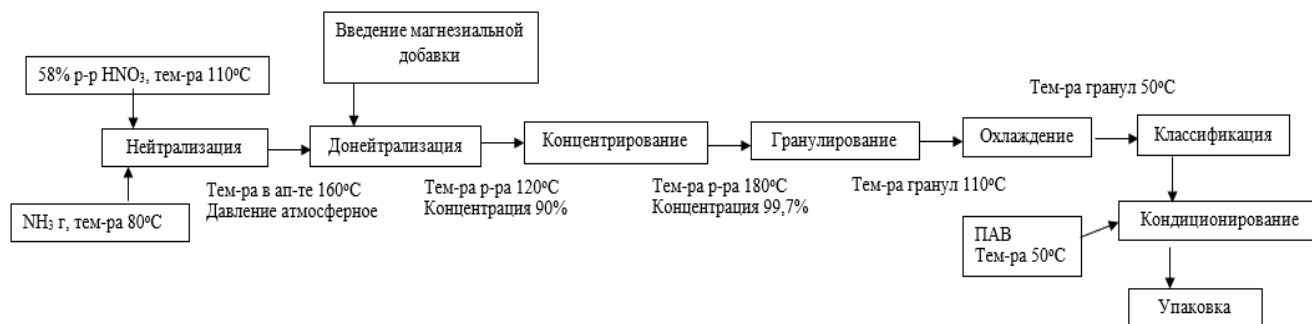


Рисунок -1. Блок-схема получения аммиачной селитры в грануляционной башне.

Достоинства и недостатки схемы АС-72М:

Достоинства:

1. Высокое качество получаемого продукта
2. Низкое содержание частиц аммиачной селитры и аммиака в отходящем воздухе
3. Низкое содержание некондиционного продукта

Недостатки:

1. Высокий расход воздуха в грануляционной башне
2. Высокие температуры плава аммиачной селитры

2 способ – получения аммиачной селитры на установке СБГ.

Современной альтернативой схеме АС-72М является технология получения аммиачной селитры с грануляцией плава в скоростном барабане грануляторе [4]. Параметры и аппаратное оформление стадий нейтрализации и донейтрализации азотной кислоты аммиаком аналогичны схеме АС-72М. Блок-схема процесса приведена на рис. 2.

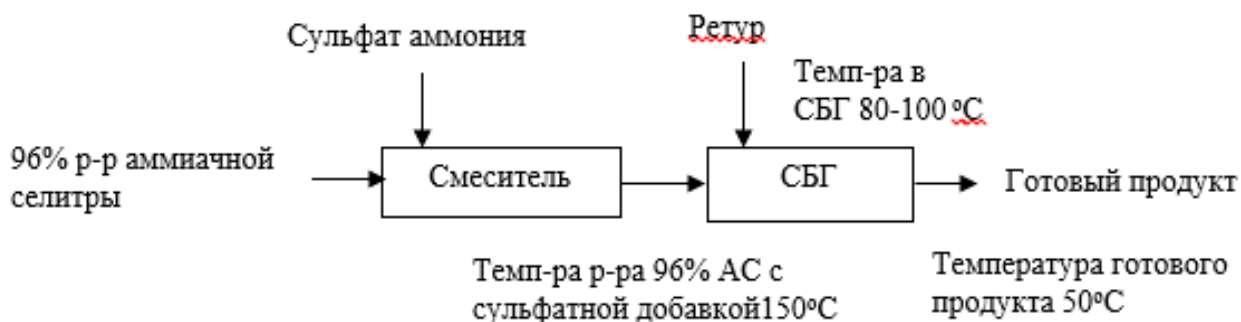


Рисунок -2. Блок-схема получения аммиачной селитры на установке СБГ [5].

Скоростной барабан гранулятор представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат, установленный под небольшим уклоном (1-2°) в сторону выгрузки продукта. Конструкция аппарата изображена на рисунке 3.

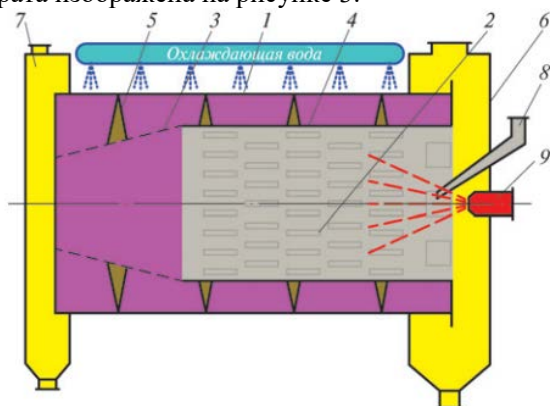


Рисунок -3. Конструкция СБГ. 1 – основной барабан; 2 – транспортирующая насадка; 3 – классификатор; 4 – охлаждающая вода; 5 – обратный шнек; 6 – камера загрузки; 7 – камера выгрузки; 8 – загрузочная труба; 9 – форсунка.

– наружный барабан; 5 – обратный шнек; 6 – камера загрузки; 7 – камера выгрузки; 8 – загрузочная труба; 9 – форсунка [5].

Достоинства и недостатки

Достоинства:

1. Более низкие температуры плава аммиачной селитры
2. Более высокие показатели статической прочности
3. Расход воздуха на стадии грануляции ниже, чем в схеме АС-72М
4. Универсальность данной технологии для получения различных минеральных удобрений
5. Отсутствие обработки ПАВ

Недостатки:

1. Крупные габариты [2,3].

Результаты

исследования

гранулометрического состава, содержания влаги и статической прочности образцов, полученных различными способами, приведены в таблице 1.

Таблица – 1. Результаты анализа готовых продуктов.

Наименование показателя	Образец АС, полученный 1 способом	Образец АС, полученный 2 способом	ГОСТ 2-2013 [6]
Гранулометрический состав:			
массовая доля гранул размером:			
Менее 1 мм, % масс.	2	1	3
Более 6 мм, % масс.	0	0	0
От 2 до 4 мм, % масс.	92	95	80
От 1 до 4 мм, % масс.	98	99	95
Массовая доля воды, %	0,24	0,25	0,5
Статическая прочность гранул, Н/гранулу (Н/гранулу)	10	25	8

### Заключение

Из полученных данных видно, что качественные характеристики гранулированного продукта: грансостав, гигроскопичность и порочность в ретурной схеме (рис. 2) выше, чем у продукта, полученного по схеме АС-72М. Это обеспечивает получение готового продукта с лучшими механическими и товарными свойствами.

### Список литературы

1. Технология аммиачной селитры / под ред. проф. В.М.Олевского. М.: Химия, 1978.

2. Ю.А. Таран. Основные азотсодержащие минеральные удобрения и технические решения для улучшения их качества / Ю.А. Таран, Р.Н. Иванов, А.В. Таран, А.Л. Таран // Химия и химическая технология. -2016. –Том 59. – выв. 3. – С. 49-50.

3. 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.

4. 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.

5. Е.Ю. Аксенова. Получение сложных минеральных удобрений и аммиачной селитры в скоростном барабанном грануляторе / Е.Ю. Аксенова // Химическая техника. -2013. –№3. – С. 20 – 23.

6. ГОСТ 2- 2013. Селитра аммиачная. Технические условия. -ГОСТ 2-85; Введ. с 01.07.2014. - Москва: Изд-во стандартов, 2014. – 22 с.

УДК 548.51:548.52

Малышева Т.Н., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Колесников В.А.

## ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ УТИЛИЗАЦИИ И НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

**Малышева Татьяна Николаевна**, аспирантка 2-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; e-mail: [malish2501@yandex.ru](mailto:malish2501@yandex.ru)**Почиталкина Ирина Александровна**, доктор технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;**Петропавловский Игорь Александрович**, доктор технических наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;**Колесников Владимир Александрович**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

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

В данной статье рассматриваются проблемы, связанные с утилизацией и нейтрализацией техногенных отходов гальванических производств. Рассмотрены основные виды отходов: гальванические шламы, отработанные электролиты, сточные воды. Приведены варианты утилизации и нейтрализации данных отходов. Также рассмотрен один из методов регенерации электролитного раствора.

Ключевые слова: техногенные отходы, утилизация, нейтрализация, гальваническое производство.

## PROBLEMS AND PROSPECTS OF UTILIZATION AND NEUTRALIZATION OF TECHNOGENIC WASTE FROM GALVANIC MANUFACTURE

Malysheva T.N., Pochitalkina I.A., Petropavlovsky I.A., Kolesnikov V.A.

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

This article discusses the problems associated with the utilization and neutralization of man-made waste from electroplating industries. The main types of waste are considered: galvanic sludge, spent electrolytes, waste water. The options for utilization and neutralization of this waste are presented. One of the methods of electrolyte solution regeneration is also considered.

Key words: technogenic waste, utilization, neutralization, galvanic manufacture.

Проблемы охраны окружающей среды не теряют свою актуальность. Объемы техногенных отходов увеличиваются с каждым годом. Поэтому одной из важных и актуальных проблем окружающей среды является утилизация и нейтрализация данных отходов. Гальванотехника - одно из производств, в котором присутствует разнообразное количество отходов, различающихся по агрегатному состоянию и по классу опасности.

Одним из видов отходов гальванических производств являются осадки - шламы, которые образуются при эксплуатации электролитов гальванических ванн. Такие отходы содержат тяжелые металлы, а также обладают высокой степенью влажности 75-95% [1].

Утилизация отходов для предприятия дело затратное, именно поэтому шламы часто складываются на территории предприятия годами или вывозятся фирмами, занимающимися утилизацией и не имеющие лицензию на несанкционированные свалки. Это в свою очередь наносит огромный вред окружающей среде.

В настоящее время в основном используются два способа утилизации гальванических шламов:

1. захоронение на специальных полигонах, исключающих вынос тяжелых металлов в окружающую среду;
2. выщелачивание и сушка осадка для дальнейшего использования в качестве строительных материалов. Блок-схема такого процесса представлена на рисунке 1.

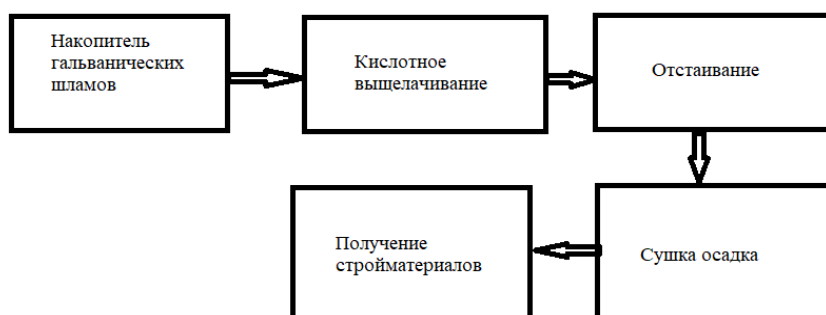


Рис.1. Блок-схема процесса переработки гальванического шлама для использования в строительной области.

Основной проблемой, при использовании схемы представленной на рисунке 1, является то, что гальванические шламы постоянно имеют разный химический состав и количество используемых реагентов для выщелачивание необходимо подбирать к каждому конкретному случаю индивидуально.

Еще одним видом техногенных отходов гальванического производства являются отработанные электролиты гальванических ванн. Классы опасности каждого конкретного электролита отличаются друг от друга. Есть несколько путей решения проблем отработанных электролитов.[3] Одним из них является регенерация раствора. Самым простым способом регенерации электролита является его фильтрация с получением шлама. После операции фильтрования образующийся шлам отправляют на утилизацию, а оставшийся электролит корректируют до необходимого уровня. Описанная блок-схема представлена на рисунке 2.

Преимущество регенерации электролита над его утилизацией для предприятий состоит в большей степени в экономическом плане. Объемы гальванического шлама меньше, чем самого электролита, а это значит, что затраты на утилизацию тоже будут меньше. Также класс опасности шламов можно уменьшить.

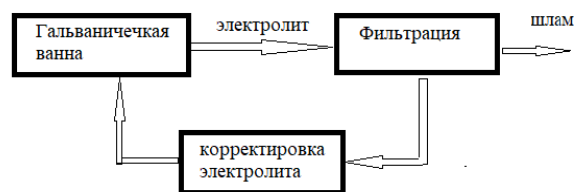


Рис.2. Блок-схема регенерации отработанного электролита гальванической ванны с использованием рецикла.

Также экономическая выгода состоит в том, что на корректировку электролита будет затрачиваться меньшее количество реактивов, чем на составление нового.

Сточные воды гальванического производства также являются видом отходов, опасных для окружающей среды. Загрязнение сточных вод в основном происходит при промывке деталей после обработки поверхности и нанесения покрытия. Состав сточных вод постоянно различается при разной загруженности ванн. Ниже в таблице 1 приведен пример загрязнения вод предприятия А за несколько месяцев.

Таблица 1 Мониторинг загрязнения сточных вод предприятия А

Вещество	Результаты, мг/л				ПДК, мг/л [5]
	апрель	май	июнь	июль	
Хлориды	226,88	652,99	19,23	0	300
Сульфаты	104,5	130,4	113,9	89,3	100
Фториды	1,0	2,0	2,0	0,8	0,79
Железо общее	6,1	7,4	8,1	5,1	0,55
Марганец	1,0	0,1	0	0,1	0,02
Азот Аммонийный (ион)	23,1	13,4	7,7	29,9	1,15
Азот нитритный (ион)	0,15	1,6	0,15	0,1	0,39
Взвешенные вещества	471,0	913,0	153,0	764,0	200
Медь	0,9	0,005	1,1	0,05	1,0
Кадмий	0,005	0,001	0,0001	0,0001	0,001
Хром (Cr <sup>3+</sup> )	0,02	0,6	0,05	0,002	0,5
Хром (Cr <sup>4+</sup> )	0,02	0,04	0,07	0,005	0,05
Никель	0,04	0,3	0,01	0,0001	0,1

Исходя из данных таблицы 1 видно, что концентрации веществ, в сточных водах, месяц от месяца может различаться в несколько раз. Именно это усложняет подбор системы очистки сточных вод.

Очищенные сточные воды, возможно, возвращать в работу. Это позволят сэкономить на водопотреблении, а также минимизировать количество попадания вредных веществ в окружающую среду.

Есть два метода очистки сточных вод с последующим возвращением их в производство. Локальные – это когда замкнутый цикл очистки. Вода с определенного участка очищается на установке и возвращается в данное производство. Централизованная очистка подразумевает сбор всех сточных вод предприятия с их дальнейшей очисткой на очистных сооружениях [4]. После чего очищенная вода распределяется на конкретные операции. Блок-схема представлена на рисунке 3.

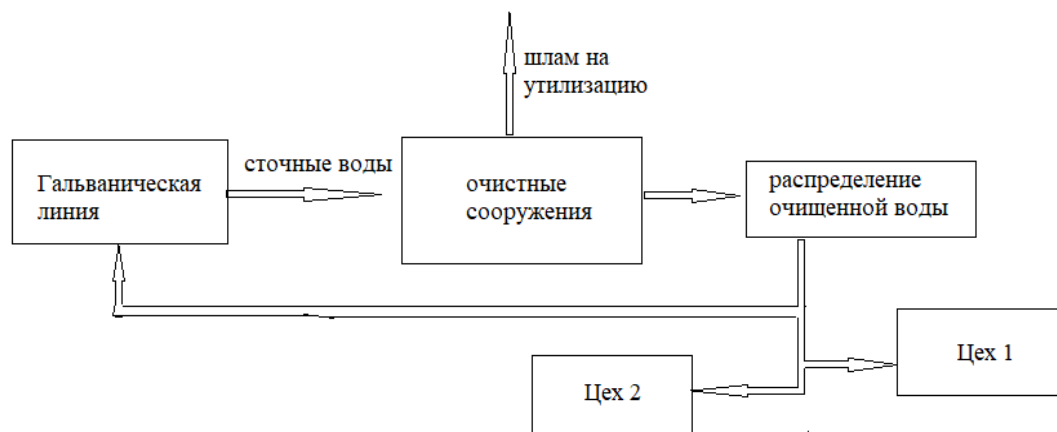


Рис.3. Блок-схема централизованной очистки сточных вод.

Методов очистки сточных вод разработано множество. Одним из популярных является флотация.[2] Этот метод позволяет очищать сточные воды с разнообразным количеством и концентрацией загрязняющих веществ. Также у него довольно простое аппаратное оформление. В процессе флотации получается шлам с достаточно низким содержанием воды.

Из всего вышесказанного следует, что на данный момент проблема утилизации и нейтрализации техногенных отходов актуальна. Большое количество отходов утилизируется не правильно или хранится годами на территориях предприятий в непредназначенных для этого местах, а это значит, что в окружающую среду попадает большое количество вредных веществ. Постоянно разрабатываются более новые и экономичные способы.

#### Список литературы

1. Н.В. Селиванова, Т.А. Трифонова, Л.А. Ширкин, утилизация отходов гальванического производства, журнал промышленной экологии, 2011, том 13, № 1(8), с. 2085-2088.
2. Алексеев Е.В. Основы технологии очистки сточных вод флотацией: Монография, научное издание. – М.: Изд-во АСВ, 2009. -136с., ил.
3. Ф.И. Пономарев, С.Д. Красильникова, М.А. Медков, В.А. Достовалов, В.Н. Левченко, В.И. Коломиец, исследование возможности утилизации отходов гальванического производства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://helion-ltd.ru/refinement-possibilities/> (дата обращения 25.05.2021).
4. Обезвреживание и утилизация отходов гальванических производств, [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://uchebnikfree.com/obraschenie-othodami\\_1526/obezvrezhivanie-utilizatsiya-othodov-71188.html](https://uchebnikfree.com/obraschenie-othodami_1526/obezvrezhivanie-utilizatsiya-othodov-71188.html) (дата обращения 26.05.2021)
5. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. СанПин 1.2.3685-21. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/573500115?marker=656010> (дата обращения 24.05.2021)



УДК 541.64: 535.372: 666.11.002.34

Медведев А.С., Рунина К.И., Петрова О.Б.

## ПРОЗРАЧНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

**Медведев Алексей Сергеевич**, студент 2-ого курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, кафедры химии и технологии кристаллов.**Рунина Кристина Игоревна**, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;**Петрова Ольга Борисовна**, д.х.н, доцент, профессор кафедры химии и технологии кристаллов.

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*Синтезированы стекла золь-гель процессом в присутствии различных катализаторов, с добавлением различных органосилонов и изучены их характеристики. По совокупности механических и оптических свойств были отобраны методы получения стекол, подходящие для синтеза на их основе люминесцентных гибридных материалов с трис(8-оксихинолятом) алюминия (Alq<sub>3</sub>).*

**Ключевые слова:** гибридные материалы, люминесценция, золь-гель метод, поликонденсация, силанолы, силоксанолы.

## TRANSPARENT ORGANO-INORGANIC LUMINESCENT HYBRID MATERIALS SOL-GEL BY THE PROCESS

Medvedev A.S., Runina K.I., Petrova O.B.

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

*Glasses were synthesized by a sol-gel process in the presence of various catalysts and with the addition of various organosilanes, and their characteristics were studied. Based on the combination of mechanical and optical properties, we selected methods for obtaining glasses suitable for synthesizing luminescent hybrid materials with tris(8-hydroxyquinolinat) aluminum.*

**Keywords:** hybrid materials, luminescence, polycondensation, silanols, siloxanols.

Полимерные органо-неорганические гибридные материалы (ГМ) в настоящее время являются одними из самых многообещающих кандидатов для использования в фотонике благодаря своей универсальности, гибкости, легкости, низкой стоимости и простоте модификации [1-2]. Метод получения ГМ гетерофазной реакцией с использованием легкоплавкого стекла для 8-оксихинолиновых комплексов металлов I, II и III групп Периодической таблицы [2] позволяет получить фотолюминесцентные материалы устойчивые к УФ-экспозиции, воздуху, парам воды, нагреванию [3], что позволяет применять их как материал для изготовления источников света с высокой цветопередачей. Золь-гель процесс позволяет получить ГМ в более мягких условиях [1], что дает возможность уменьшить потери органического люминофора и количество примесей, получаемых при распаде органических веществ в процессе синтеза.

В работе в качестве основного источника оксида кремния для создания неорганической полимерной матрицы выступал ТЭОС — тетраэтоксисилан Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Хорошо известный электро-и фотолюминофор с трис(8-оксихинолят) алюминия Alq<sub>3</sub> использовали в качестве легирующего компонента. В качестве катализаторов гидролиза и гелеобразования ТЭОС использовали следующие

вещества: HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (COOH)<sub>2</sub>, LiOH и NH<sub>3</sub>×H<sub>2</sub>O. Для изучения влияния органосилонов на размеры и физические свойства получаемых ГМ, использовали реактивы: ДФДГС — дифенилдигидроксисилан (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> и МТМС — метилтриметоксисилан (CH<sub>3</sub>)Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

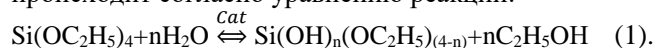
Спектры пропускания ГМ исследовали на спектрофотометре UNICO 2800. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) ГМ в диапазоне длин волн 400–700 нм с шагом 0,1 нм исследовали с помощью прибора Fluorolog 3D (Horiba Jobin Yvon), для возбуждения стоксовой люминесценции использовали диод λ<sup>возб</sup> = 377 нм.

Гидролиз ТЭОС проводили в следующих условиях: 25 °С, при постоянном перемешивании в присутствии определенного катализатора. Соотношение реагирующих веществ было одинаково и равно:

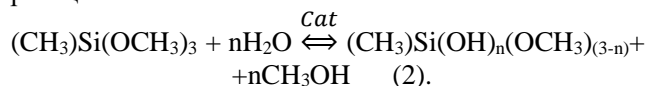
H<sub>2</sub>O:ТЭОС:Cat:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН = 4,40:2,14:0,01:7,70 [4];

в случае с ДФДГС, H<sub>2</sub>O:ТЭОС:Cat:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН:ДФДГС = =4,40:2,14:0,01:7,70:0,17;

в случае МТМС, H<sub>2</sub>O:ТЭОС:Cat:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН:МТМС = =4,40:1,895:0,01:7,70:0,49, в обоих случаях массовая доля органосилана равна 25 мас.% от всей массы ГМ, где Cat — катализатор гидролиза. Гидролиз ТЭОС происходит согласно уравнению реакции:



Стадия гидролиза, в случае с МТМС, дополняется реакцией:

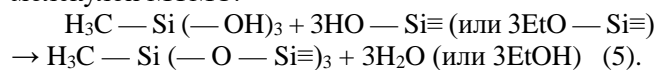


Внедрение органического материала в неорганическую матрицу проводят двумя способами [7, 8]: легирование или ковалентное связывание органического наполнителя с неорганической матрицей, реализованные *in situ*; обработка после синтеза, которая включает в себя растворение органического материала в растворе еще не поликонденсированного золя и вымачивание полученных гелей в растворе органического материала. В нашем случае мы вносили люминофор в раствор на стадии начала поликонденсации. Выбранный способ не предполагает образования ковалентных связей между органическим наполнителем и неорганической матрицей, поэтому в экстремальных средах полученный ГМ может терять часть люминофора. Стадия поликонденсации происходила без участия катализатора (в некоторых случаях рН растворов после гидролиза  $\approx 2$ , при этом

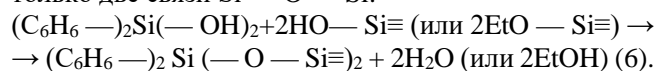
значении золь/гель частицы в растворе электростатически стабильны, тем самым процесс поликонденсации приостановлен [4]).

Процесс поликонденсации отражен в реакциях:  
 $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2\text{O} \quad (3),$   
 $\equiv\text{Si}-\text{OEt} + \text{HO}-\text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{EtOH} \quad (4).$

В процессе поликонденсации устанавливается максимум три Si—O—Si связи с гидролизованной молекулой МТМС:



ДФДГС участвует только в процессе поликонденсации, поэтому он вводился в раствор после стадии гидролиза, он способен образовать только две связи Si—O—Si:



Сушку образцов проводили при постепенном увеличении температуры с 25 до 100 °С в течении 3 часов. Все образцы с HNO<sub>3</sub> меняли свой цвет после сушки (табл.1).

Сушку проводили при 100 °С в течении 3 часов, прокаливали в печи в течении 4 часов при 200 °С.

Таблица 1. Результаты получения стекловидных образцов золь-гель методом

Обозначение	Катализатор	Органо-силан	Прокаливание	Результат	Максимальный размер, D <sub>max</sub> , мм	
1	HCl	—	—	Хрупкие прозрачные образцы зеленого цвета с сетью мелких трещин.	3×2×0,1	
1Т			+			
2	(COOH) <sub>2</sub>	—	—	Твердые плоские прозрачные ГМ зеленого цвета без внутренних трещин неопределенной формы	25×25×1	
3	HNO <sub>3</sub>	—	—	Твердые плоские прозрачные ГМ оранжевого цвета без внутренних трещин неопределенной формы.	7×7×0,1	
3Т			+	Хрупкие прозрачные ГМ темно-красного цвета с небольшими трещинами.		
3М			МТМС	—	Твердые плоские прозрачные ГМ оранжевого цвета без внутренних трещин неопределенной формы	8×7×0,1
3МТ				+		
3D	ДФДГС	—	Твердые плоские прозрачные ГМ желтого цвета без внутренних трещин неопределенной формы.	15×15×0,8		
4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	Твердые прозрачные ГМ зеленого цвета без видимых внутренних трещин вытянутой формы	3×9×0,1	
4Т			+	Хрупкие прозрачные образцы оранжевого цвета с сетью мелких трещин	3×4×0,1	
5	LiOH	—	—	Хрупкий пористый непрозрачный гель, выпавший из раствора практически сразу после начала синтеза. Разрушился в процессе сушки.	—	
6	NH <sub>3</sub> ×H <sub>2</sub> O	—	—			

При измерении спектра поглощения образцов 1 и 3, были взяты ГМ с максимальной толщиной  $\approx 0,1$  мм,

в случае с образцом 2, толщина составила 0,8 мм, в случае с 3D — 1,0 мм. Из рис. 1 видно, что имея более

насыщенный и темный цвет, образец 3 более прозрачен в длинноволновой области по сравнению с первым, но при этом его край поглощения смещен в длинноволновую область. Оранжево-красный цвет образцов может быть связан с частичным осмолением 8-(оксихинолятов). Смещение края поглощения света в случае с 3D в длинноволновую область до 500 нм по сравнению с 3 объясняется наличием фенольных групп, которые поглощают большую часть видимого света [6].

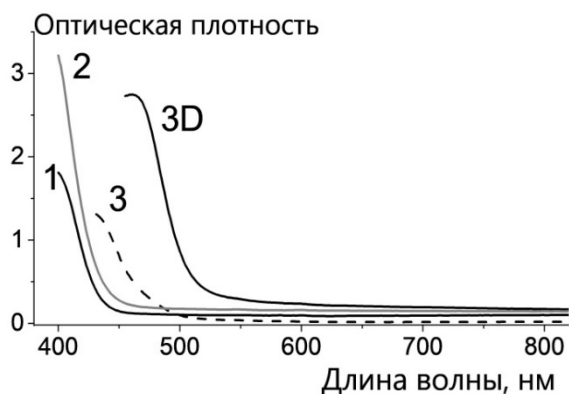


Рис. 1 Спектры поглощения света ГМ.

Из нормированных спектров фотолюминесценции (рис. 2) видно, что люминесценция 2 образца приближается к спектру для исходного  $Alq_3$ , спектры ФЛ остальных образцов сдвинуты в сторону ИК диапазона, что объясняется процессами образования иных соединений с 8-оксихинолятом, а так же уменьшением количества воды и спирта в образцах. Кроме того, изменение цвета было обнаружено и с 1 образцом при прокаливании выше 210 °С. Данное явление требует более подробного изучения.

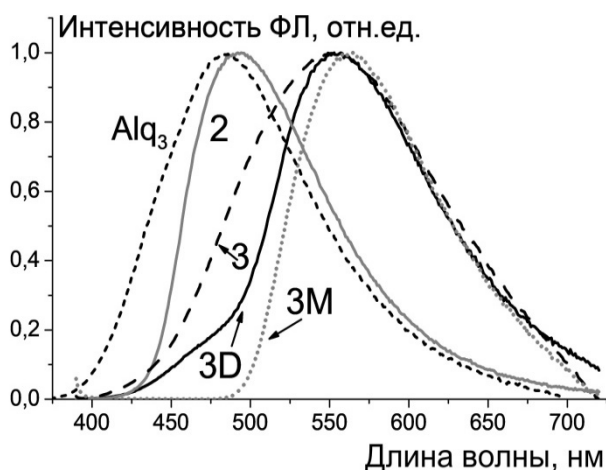


Рис. 2 Спектры фотолюминесценции ГМ после сушки.  $\lambda^{возб} = 377$  нм

Из нормированного графика (рис. 3) видно, что после прокаливания спектр образцов смещался в инфракрасную область, что можно объяснить удалением из образцов оставшейся воды и спирта, а также продолжением при повышенной температуре обменной реакции между  $Alq_3$  и примесным металлам в стекле.

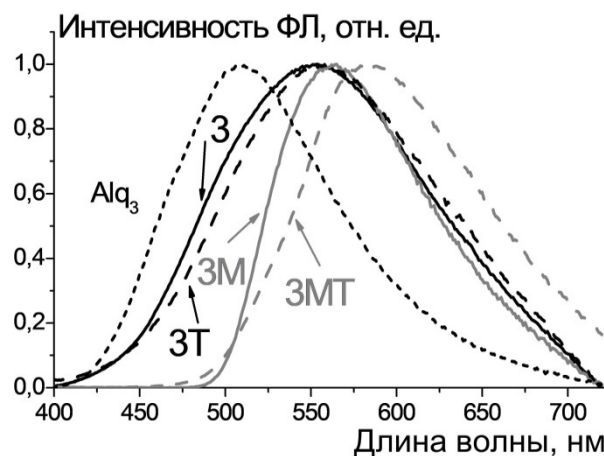


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции ГМ до и после прокаливания,  $\lambda^{возб} = 377$  нм: нормированный спектр фотолюминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 19-79-10003.

#### Список литературы

1. Kwon Y.K., Han J.K., Lee J.M., Ko Y.S., Oh J.H., Hyun-Shik Lee, El-Hang Lee. Organic-inorganic hybrid materials for flexible optical waveguide applications // Chem. Soc. Rev. – 2008 – V. 18 – P. 579–585
2. Petrova O.B., Anurova M.O., Akkuzina A.A., et al. Luminescent hybrid materials based on (8-hydroxyquinoline)-substituted metal-organic complexes and lead-borate glasses // Optical Materials – 2017 – V. 69 – P. 141-147.
3. Анурова М.О., Тайдаков И.В., Петрова О.Б. Устойчивость гибридных материалов на основе металлорганических комплексов Eu и боратных стеклянных матриц // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии» — 2015 – Т. XXIX. № 3(162) — С. 61-63.
4. Cihlar J. Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 1. Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS) // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects — 1993 – V. 70 — P. 239-251.
5. Иванов П.В. Особенности поликонденсации органосиланолов // Вестник МИТХТ – 2011 – Т. 6, № 3 – С. 3-22.
6. Houbertz R., Domann G., Cronauer C., Schmitt A., Martin H., Park J.-U., Frohlich L., Buestrich R., Popall M., Streppel U., Dannberg P., Wachter C., Brauer A. Inorganic-organic hybrid materials for application in optical devices // Thin Solid Films – 2003 – V. 442, № 1–2 – P. 194-200
7. Sanchez C. and Lebeau B. Design and Properties of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites for Photonics // MRS Bulletin – 2001 – V. 26 – P. 377–387.
8. Reisfeld R., Fluoresc J. Fluorescent Dyes in Sol-Gel Glasses // Journal of Fluorescence – 2002 – V. 12, Nos. 3/4, – P. 317–325.

УДК 66.023.2

Морозов А.Н., Васильев А.С.

## МИКРОКАНАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК TiO<sub>2</sub> ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**Морозов Александр Николаевич**, к.х.н., старший преподаватель кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева, [iMOROZOV@gmail.com](mailto:iMOROZOV@gmail.com)

**Васильев Александр Сергеевич**, студент 2 курса магистратуры кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Россия, Москва  
125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9

*Разработана микроканальная система на основе фотоактивного слоя из нанотрубок диоксида титана для фотокаталитических процессов деструкции органических соединений в водной среде. С использованием методов фотолитографии и электрохимического анодирования получены микроканалы из нанотрубок диоксида титана различной геометрической формы. В реакции фотокаталитической деструкции фенола продемонстрировано, что разработанная микроканальная система обладает высокой фотокаталитической активностью.*

**Ключевые слова:** микрореактор, диоксид титана, анодирование, фотокатализ, фотолитография, фенол, деструкция

## MICROCHANAL SYSTEMS BASED ON TiO<sub>2</sub> NANOTUBES FOR PHOTOCATALYTIC DESTRUCTION OF ORGANIC SUBSTANCES

Morozov A.N., Vasilyev A.S.

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

*Developed a microchannel system based photoactive layer of nanotubes of titanium dioxide photocatalytic processes for the destruction of organic compounds in an aqueous medium. Using the methods of photolithography and electrochemical anodizing, microchannels from titanium dioxide nanotubes of various geometric shapes are obtained. The photocatalytic decomposition reaction of phenol demonstrated that developed microchannel system has high photocatalytic activity.*

**Key words:** microreactor, titanium dioxide, anodizing, photocatalysis, photolithography, phenol, destruction

В настоящее время в мире наблюдается тенденция перехода к экологически чистым и энергоэффективным технологиям очистки воды и воздуха. Наибольший интерес вызывает фотокатализ, который является экологически чистым процессом, поскольку при его реализации достигается полная минерализация трудноокисляемых органических примесей без образования вторичных загрязнителей. В отличие от классических каталитических процессов в фотокатализе необходимо обеспечивать непрерывное облучение поверхности катализатора светом, что создает существенные сложности при создании фотокаталитических реакторов. К тому же, для достижения полной минерализации органических соединений геометрия реактора должна обеспечивать достаточно длительный контакт реагентов с фотокатализатором. Микроканальные системы позволяют существенно интенсифицировать такого рода процессы за счет организации более эффективного по сравнению с традиционными реакторами массопереноса в реакторе. В связи с этим в последнее время активно исследуются фотокаталитические системы такого рода [1].

В качестве материалов для создания фотокатализаторов наибольшее распространение получил диоксид титана и композиты на его основе. Несомненными достоинствами TiO<sub>2</sub> является относительно низкая стоимость, отсутствие токсичности, высокая фотокаталитическая

активность, а также химическая стойкость к воздействию различных сред, в том числе устойчивость к фотокоррозии. Известно, что используемое в фотокаталитических системах на основе TiO<sub>2</sub> излучение с длиной волны 300-380 нм проникает в слой катализатора на глубину 20-25 мкм [2]. Таким образом, для эффективного использования всего объема фотокатализатора необходимо обеспечить доступ реагентов к его поверхности по всей толщине покрытия, что затруднительно при его формировании из наночастиц. Кроме того, адгезия слоя наночастиц из TiO<sub>2</sub> к применяемым подложкам очень низкая, что существенно снижает операционную стабильность используемого фотоактивного покрытия. Наиболее целесообразным является формирование пористых покрытий из диоксида титана. Одним из таких материалов являются пленки из нанотрубок диоксида титана (НТ TiO<sub>2</sub>), получаемые анодированием металлического титана [3]. Повышенный интерес к данному материалу обусловлен структурой анодных пленок, которая представляет собой открытую пористую матрицу из НТ TiO<sub>2</sub>, геометрические размеры которых регулируются условиями их получения, что позволяет создавать материалы с заданными свойствами и функциями. В связи с этим, создание микроканальных систем на основе НТ TiO<sub>2</sub>, получаемых анодированием титана, представляется актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена получению микроканальной системы на основе НТ  $\text{TiO}_2$ , получаемых анодированием титана, для фотокаталитической деструкции органических соединений в водной среде.

Микрореактор с фотоактивным слоем из НТ  $\text{TiO}_2$  получали с использованием электролитического метода и фотолитографии. На титановую фольгу наносили пленочный фоторезист, затем фоторезист экспонировали через фотолитографическую маску, геометрия которой задавала форму и ширину микроканалов. После засветки фоторезист проявляли в водном растворе КОН. На участках, не защищенных фоторезистом, путем анодирования титана, по разработанной ранее методике [3], выращивали фотоактивную пленку из упорядоченного массива НТ  $\text{TiO}_2$ . Затем проводили удаление фоторезиста и процесс термической кристаллизации аморфных НТ  $\text{TiO}_2$  при  $450^\circ\text{C}$  в потоке воздуха.

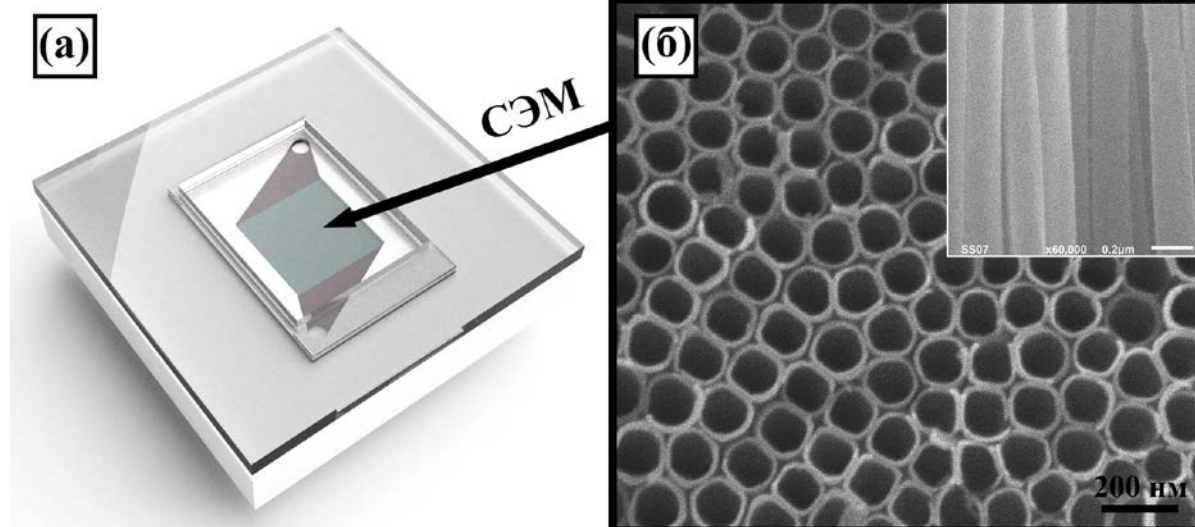


Рис. 1. Микрореактор на основе фотоактивной пленки из НТ  $\text{TiO}_2$  (а) и СЭМ-изображение фотоактивного слоя (б)

Конструкция микрореактора (рис. 1а) представляет собой слоистую структуру, в которой слой титановой фольги с фотоактивным слоем зафиксирован между фторопластовой пластиной и кварцевым стеклом, через которое происходит облучение поверхности фотокатализатора. Между титановой пластиной и кварцевым окном расположена силиконовая прокладка толщиной 0.1 мм. С помощью СЭМ (рис. 1б) было доказано, что разработанная технология с применением фотолитографии и электрохимического окисления титана позволяет получать фотоактивные покрытия из НТ  $\text{TiO}_2$ .

Определены основные технологические возможности созданного микрореактора. Показано, что разработанная микроканальная система обладает высокой фотокаталитической активностью. При циклировании водного раствора фенола со скоростью 0.6 л/час степень деструкции фенола составила 78% за 6 часов процесса. Определено влияние различной геометрии микроканалов на эффективность деструкции фенола в водной среде. Установлено, что в проточном режиме наиболее эффективным

исследования морфологии фотоактивной пленки проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6510 LV («JEOL», Япония) в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Процесс фотокаталитической деструкции фенола в водной среде проводили в режиме циркуляции 50 мл водного раствора фенола со скоростью 0.6 л/час при облучении смешанным светом интенсивностью 100 мВт/см<sup>2</sup>. Концентрацию фенола определяли с помощью газо-жидкостной хроматографии на хроматографе Trace 1310 («Thermo Scientific», Италия). Начальная концентрация фенола составляла 10 мг/л.

На рис. 1 представлено цифровое изображение разработанного микрореактора на основе фотоактивной пленки из НТ  $\text{TiO}_2$  и микрофотографии СЭМ участка поверхности и скола полученного фотоактивного покрытия электролитическим методом.

считается применение микрореакторов с шириной каналов до 3 мм.

*Настоящая работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00192).*

#### Список литературы

1. Gomes J., Lincho J., Domingues E. et. al.  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays-based reactor for photocatalytic oxidation of parabens mixtures in ultrapure water: Effects of photocatalyst properties, operational parameters and light source // *Science of the Total Environment*. 2019. V.689. PP. 79 – 89.
2. Kozlov D.V. Photocatalytic Reactors for Air Purification // 8th European Congress on Catalysis "EuropaCat-VIII": int. conference. (Turku, Finland. 26-31 August. 2007). PP. 17-22.
3. 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. PP. 444 - 450.



УДК 661.857

Морозов А.Н., Перунова Е.Ю.

## СОЗДАНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ТОКОПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОНИТЕЙ

Морозов Александр Николаевич, к.х.н., старший преподаватель кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева [iMOROZOV@gmail.com](mailto:IMOROZOV@gmail.com)

Перунова Елена Юрьевна, студентка 1 курса магистратуры кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва  
125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9

*Разработано многослойное токопроводящее прозрачное покрытие из нанонитей серебра и углеродных нанотрубок. Показано, что полученные пленки на стеклянных подложках обладают поверхностным сопротивлением около 10 Ом/кв при прозрачности 85%. Изучена морфология и оптоэлектронные свойства формируемых пленок в зависимости от типа используемых углеродных нанотрубок. Установлено, что применение ковалентно функционализированных многослойных углеродных нанотрубок способствует формированию плотной пленки, защищающей слой из нанонитей серебра от воздействия окружающей среды.*

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

## CREATION OF TRANSPARENT CONDUCTIVE COATINGS BASED ON METAL NANOWIRES

Morozov A.N., Perunova E.Yu.

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

*A multilayer conductive transparent coating of silver and carbon nanotubes has been developed. It is shown that the obtained films on glass substrates have a surface resistance of about 10 ohms/sq with a transparency of 85%. The morphology and optoelectronic properties of the formed films are studied depending on the type of carbon nanotubes used. It has been established that the use of covalently functionalized multiple carbon nanotubes contributes to the formation of a dense film that protects the layer of silver nanons from environmental exposure.*

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

Прозрачные токопроводящие пленки (TCFs) являются одним из основных компонентов сенсорных экранов, тонкопленочных солнечных элементов и органических светодиодов (OLED). Оксид индия, легированный оловом (ITO), благодаря уникальным оптоэлектронным свойствам, получил наибольшее распространение в качестве материала для создания TCFs. Существенным недостатком пленок на основе ITO является их низкая механическая прочность при изгибе и дефицит индия, что делает данный материал нежелательным при создании современных гибких оптоэлектронных устройств. Таким образом, актуальными являются работы, направленные на разработку новых альтернативных материалов для промышленного производства TCFs. В связи с этим существенно возрос спрос на материалы с улучшенными оптоэлектронными свойствами для различных областей применения. В последнее время основной задачей в области создания TCFs являлось получение материалов с улучшенной проводимостью и прозрачностью. В настоящее время все большее значение уделяется другим свойствам материалов: работе выхода электронов, адгезии, термическому расширению, термической и химической устойчивости, кристалличности, пористости и т.д. В качестве наиболее перспективных материалов для изготовления TCFs исследуются оксиды металлов, легированные примесями различной природы ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{CuO}_2:\text{Al}$  и  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ), проводящие полимеры, металлические нанонити и углеродные наноматериалы [1].

Пленки на основе металлических нанонитей (НН) при светопропускании более 85% обладают поверхностным сопротивлением около 10 Ом/кв, что делает их весьма перспективным материалом для замены ITO. Кроме того, нанесение металлических НН из жидких дисперсий позволяет реализовать нанесение пленок по дешевой технологии «рулон на рулон». В отличие от нестехиометричных оксидов, при нанесении НН отсутствуют ограничения по размерам и форме используемых подложек. В связи с вышеизложенным, металлические НН представляются одним из наиболее перспективных материалов для изготовления TCFs. С экономической точки зрения для получения TCFs наибольший интерес представляют НН серебра и меди. Однако, пленки на основе НН Ag и Cu имеют ряд существенных недостатков, к которым относятся низкая устойчивость к действию окружающей среды и большое контактное сопротивление между отдельными частицами, что требует разработки технологий получения НН длиной более 10 мкм с абсолютно чистой поверхностью. В связи с этим, в настоящее время ведутся активные работы по разработке новых подходов по улучшению свойств TCFs на основе НН Ag и Cu.

Существует способ снизить контактное сопротивление НН Ag за счет термической обработки при температурах 150 - 300°C [2]. Однако этот подход нельзя применять при использовании полимерных подложек. Другим методом является создание многослойных пленок путем нанесения на слой из металлических НН слоя из углеродных наноматериалов.

Нанесение углеродных наноматериалов не только способствует снижению контактного сопротивления между НН, но и защищает их от агрессивного воздействия окружающей среды. Среди углеродных наноматериалов, благодаря низкой себестоимости и доступной технологии получения, наибольший интерес представляют многослойные углеродные нанотрубки (УНТ).

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния различных типов УНТ на морфологию и оптоэлектронные свойства многослойных пленок УНТ/НН Ag.

Многослойные пленки из НН Ag и УНТ были получены методом напыления их дисперсий (1 г/л в этаноле) с помощью аэрографа на поверхность стеклянных подложек размером 10×20 см. Синтез дисперсий из НН Ag проводили полиольным восстановлением ионов серебра в этиленгликоле при 120°C в течение 10 часов [3]. Для получения дисперсии УНТ их поверхность функционализировали путем жидкофазной обработки в смеси концентрированных азотной и серных кислот (1:3) при температуре 120°C и продолжительности 1 час. В качестве исходного материала были использованы одностенные (о-УНТ) и многостенные УНТ (м-УНТ) собственного производства.

Морфологию полученных пленок изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-6510 LV («JEOL», Япония) в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Поверхностное сопротивление TCFs измеряли четырехточечным методом. Светопропускание пленок определяли на спектрофотометре СФ-2000 («ОКБ Спектр», Россия) при длине волны 550 нм.

На рис. 1 представлены микрофотографии СЭМ участков поверхности полученных пленок.

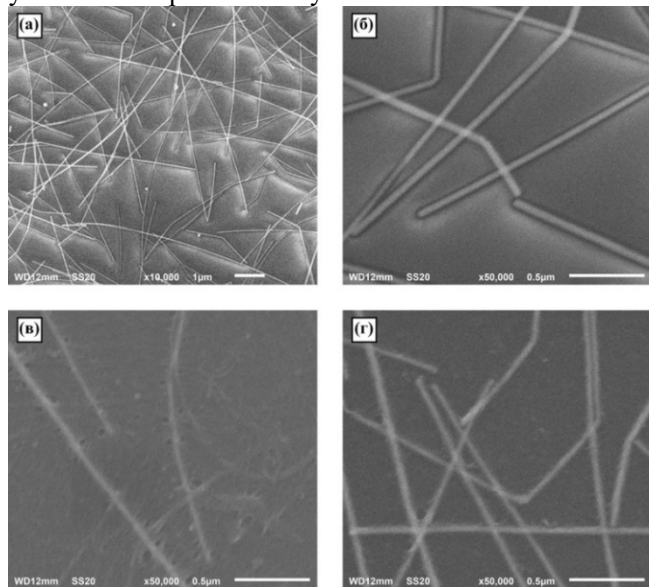


Рисунок 1. Микрофотографии СЭМ участка поверхности полученных пленок: (а-б) – НН Ag, (в) – о-УНТ/НН Ag, (г) – м-УНТ/НН Ag

Согласно данным СЭМ (рис.1), структура исходных пленок представляет собой сетчатую структуру из отдельных НН Ag диаметром  $30\pm 5$  нм и длиной до 30 мкм. Видно, что нанесенные УНТ равномерно распределены по всей площади исходной пленки. Стоит отметить, что на микрофотографиях СЭМ поверхности образцов о-УНТ/НН Ag и м-УНТ/НН Ag наблюдается равномерное распределение электрического тока, в то время как на поверхности исходных пленок присутствуют участки с локализованным зарядом поверхности. Критическое сравнение морфологии поверхности пленок о-УНТ/ НН Ag и м-УНТ/НН Ag показало существенное различие, которое заключается в наличии в пленках о-УНТ/НН Ag пор размером 10-30 нм. Отсутствие пор в пленках м-УНТ/НН Ag, вероятно, связано с тем, что при ковалентной функционализации м-УНТ в качестве побочного продукта образуется большое количество окисленного графена, который закрывает пустоты между м-УНТ и НН Ag и способствует формированию более плотных пленок, чем при нанесении о-УНТ.

Поверхностное сопротивление исходных пленок составило  $150\pm 30$  Ом/кв, светопропускание – 95%. Нанесение слоя из о-УНТ способствовало снижению сопротивления до  $9\pm 3$  Ом/кв и светопропускания до 85%. При нанесении м-УНТ наблюдалось снижение поверхностного сопротивления до  $12\pm 4$  Ом/кв, а светопропускания до 85%.

### Список литературы

1. He L., Tjong S.C. Nanostructured transparent conductive films: Fabrication, characterization and applications // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2026. V.109. PP. 1 - 101.
2. Lee J.-Y., Connor S.T., Cui Y., Peumans P. Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes // Nano Letters. 2008. №8. PP. 689 - 692.
3. Перунова Е.Ю., Морозов А.Н. Влияние условий сольвотермального процесса на морфологию получаемых наночастиц серебра // Успехи в химии и химической технологии // Успехи в химии и химической технологии. Т.34. №4. С. 40 – 42.



УДК 546.824-31

Морозов А.Н., Тхант Зин Пью

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  С ПРОСТРАНСТВЕННО УПОРЯДОЧЕННОЙ НАНОСТРУКТУРОЙ

**Морозов Александр Николаевич**, к.х.н., старший преподаватель кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева, [imorozov@gmail.com](mailto:imorozov@gmail.com)

**Тхант Зин Пью**, аспирант кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Россия, Москва

125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9

*Представлен новый метод получения высокоупорядоченных пленочных фотокатализаторов  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{HT TiO}_2$  путем газофазного осаждения ацетиацетоната меди (II) в пористую матрицу из  $\text{HT TiO}_2$  с последующим полиольным восстановлением до  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Показано, что полученные пленки состоят из высокоорганизованных нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , поверхность которых равномерно покрыта отдельными наночастицами  $\text{Cu}_2\text{O}$  размером от 1 до 5 нм. Установлено, что нанесение наночастиц  $\text{Cu}_2\text{O}$  способствует улучшению фотокаталитической активности исходных пористых пленок  $\text{TiO}_2$ .*

**Ключевые слова:** гетероструктуры, диоксид титана, оксид меди, фотокатализ, газофазное осаждение, полиольное восстановление

### PREPARATION OF HETEROSTRUCTURE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ PHOTOCATALYSTS WITH A SPATIALLY ORDERED NANOSTRUCTURE

Morozov A.N., Thant Zin Phy

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

*A new method is presented for the preparation of highly ordered film photocatalysts  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NT TiO}_2$  by gas-phase deposition of copper (II) acetylacetonate into a porous matrix of  $\text{NT TiO}_2$  followed by polyol reduction to  $\text{Cu}_2\text{O}$ . It is shown that the films obtained consist of highly organized  $\text{TiO}_2$  nanotubes, the surface of which is uniformly coated with individual  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles ranging in size from 1 to 5 nm. It was found that the deposition of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles improves the photocatalytic activity of the initial porous  $\text{TiO}_2$  films.*

**Key words:** heterostructures, titanium dioxide, copper oxide, photocatalysis, vapor deposition, polyol reduction

С каждым годом фотокаталитические процессы привлекают все больший интерес исследователей [1]. Так, в процессе фотокаталитической очистки водной среды от органических загрязнителей химические превращения протекают на поверхности полупроводниковых частиц за счет энергии фотонов, без добавления дополнительных реагентов, что делает фотокатализ одним из самых перспективных направлений развития в области очистки водной и воздушной среды. Широкое применение в фотокатализе находят гетероструктурные системы на основе нанотрубок диоксида титана ( $\text{HT TiO}_2$ ), получаемых анодированием металлического титана [2]. Известно, что нанесение наночастиц (НЧ)  $\text{Cu}_2\text{O}$  на поверхность  $\text{HT TiO}_2$  приводит к улучшению их фотокаталитических свойств за счет формирования р-п перехода, способствующего улучшению разделения фотосгенерированных пар электрон-дырка. Кроме того, композиты  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{HT TiO}_2$  обладают более широкой областью светочувствительности, чем исходные  $\text{HT TiO}_2$ , спектр поглощения которых ограничен 380 нм. В тоже время, формирование подобных высокоорганизованных наноструктур осложняется отсутствием подходящих методов получения.

В настоящее время для синтеза гетероструктурных материалов на основе  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{HT TiO}_2$  используются химические и электрохимические

методы осаждения  $\text{Cu}_2\text{O}$  из жидкой фазы [3-4], которые обладают существенными недостатками. В процессе электрохимического осаждения наблюдается неравномерное распределение частиц  $\text{Cu}_2\text{O}$  по длине  $\text{HT TiO}_2$ , а также происходит неконтролируемый рост осаждаемых частиц, что приводит к появлению локальных разрушений упорядоченной структуры пленок. Основная проблема химического метода нанесения  $\text{Cu}_2\text{O}$  заключается в том, что при последовательных стадиях нанесения прекурсора меди II и его восстановления до  $\text{Cu}_2\text{O}$  происходит рост размера наносимых частиц  $\text{Cu}_2\text{O}$ , осложняющего контроль морфологии получаемых наноструктур. В связи с этим, для получения гетероструктурных композитов  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{HT TiO}_2$ , обладающих необходимыми для практического применения свойствами, требуется проводить усовершенствование существующих или разработку новых методов синтеза.

В последнее время широкое применение для получения неорганических гетероструктур находят газофазные методы [5]. Среди многообразия способов реализации процесса осаждения из газовой фазы особый интерес представляет метод вакуум-термического испарения и конденсации, обеспечивающий равномерное осаждение в пористую матрицу. Качество получаемых материалов во многом зависит от выбора летучего прекурсора меди,

применяемого для осаждения из газовой фазы. Ацетилацетонатные прекурсоры обеспечивают закрепление комплексов на поверхности носителя, что препятствует агломерации частиц в ходе последующей обработки материала и позволяют добиться высокой дисперсности нанесенной фазы [6].

В настоящей работе представлены результаты получения высокоупорядоченных пленочных фотокатализаторов  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{HT TiO}_2$  путем газофазного осаждения ацетилацетоната меди (II) в пористую матрицу из  $\text{HT TiO}_2$  с последующим полиольным восстановлением до  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Исходные высокоупорядоченные пленки из массивов  $\text{HT TiO}_2$  были получены методом анодирования металлического титана марки ВТ1-00 в потенциостатическом режиме при 60 В и постоянной температуре раствора анодирования 25°C. Получение композитных структур  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{HT TiO}_2$  проводили методом испарения и конденсации  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  с последующим полиольным восстановлением в этиленгликоле до  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Исследования морфологии полученных гетероструктур  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{HT TiO}_2$  проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6510 LV («JEOL», Япония) и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 («JEOL», Япония). Содержание меди в образцах определяли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) XSERIES 2 («Thermo Scientific», США). Анализ качественного фазового состава полученных образцов осуществляли с помощью картин дифракции электронов, полученных на ПЭМ. Идентификацию фаз выполняли с помощью картотеки JCPDS-ICDD. Фотокаталитические свойства синтезированных образцов исследовали в реакции деструкции фенола в водном растворе с начальной концентрацией 10 мг/л. Процесс проводили при освещении на установке Xenon Solar Simulator XSS-5XD со светофильтром AM 1.5 и интенсивностью светового потока 100 мВт/см<sup>2</sup>.

На рис. 1 представлены микрофотографии СЭМ и ПЭМ, иллюстрирующие типичную морфологию полученных композитов  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{HT TiO}_2$ .

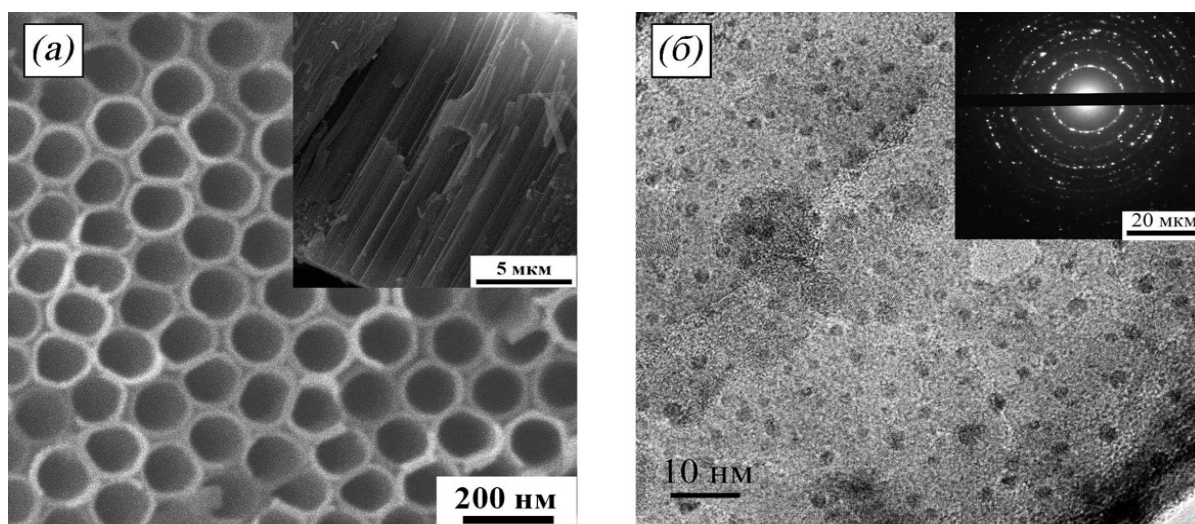


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б) пленки  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{HT TiO}_2$ , полученной при температуре испарения  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  равной 200°C

Видно, что полученные пленки  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{HT TiO}_2$  представляют собой высокоорганизованную матрицу из плотно упакованных НТ. В плоскости пленки (рис. 1а) НТ преимущественно обладают локальной гексагональной самоорганизацией и весьма узким распределением внутреннего и внешнего диаметра по размерам. Внутренний диаметр полученных НТ составил  $115 \pm 10$  нм, толщина стенки -  $10 \pm 2$  нм, длина -  $17,2 \pm 1,1$  мкм. Показано, что НТ имеют гладкую внешнюю поверхность, расположены строго перпендикулярно металлической подложке и являются абсолютно однородными по всей длине. С помощью ПЭМ установлено, что в результате полиольного восстановления, осажденного из газовой фазы  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , на поверхности  $\text{HT TiO}_2$  происходит формирование наночастиц с узким распределением по размерам в интервале от 1 до 5 нм. Установлено, что с увеличением температуры испарения  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  не наблюдается роста размера осажденных частиц, а

происходит только увеличение их количества. Стоит отметить, что нанесенные частицы обладают высокой дисперсностью, имеют явные границы и не образуют на поверхности  $\text{HT TiO}_2$  агломератов.

Качественный структурный анализ полученных образцов был изучен с помощью профилей интенсивности упругого рассеяния электронов, построенных по методу азимутального усреднения яркости пикселей на соответствующих электронограммах [7]. С целью получения усредненных данных был выполнен анализ 300 лучей, проведенных из центра электронограмм. Алгоритм данного метода был реализован на языке программирования Python 3.7 с применением библиотек Scipy, Numpy и Pillow. В результате анализа полученных данных было установлено, что кристаллическая структура исходных  $\text{HT TiO}_2$  представлена одной фазой, которая соответствует тетрагональной решетке анатаза (JCPDS №01-0562).

На профилях интенсивности упругого рассеяния электронов композитных образцов  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{HT TiO}_2$  в области второго диффузного максимума анатаза были обнаружены рефлексы с межплоскостным расстоянием 2,44 Å, которое соответствует  $\text{Cu}_2\text{O}$  (JCPDS №03-0896).

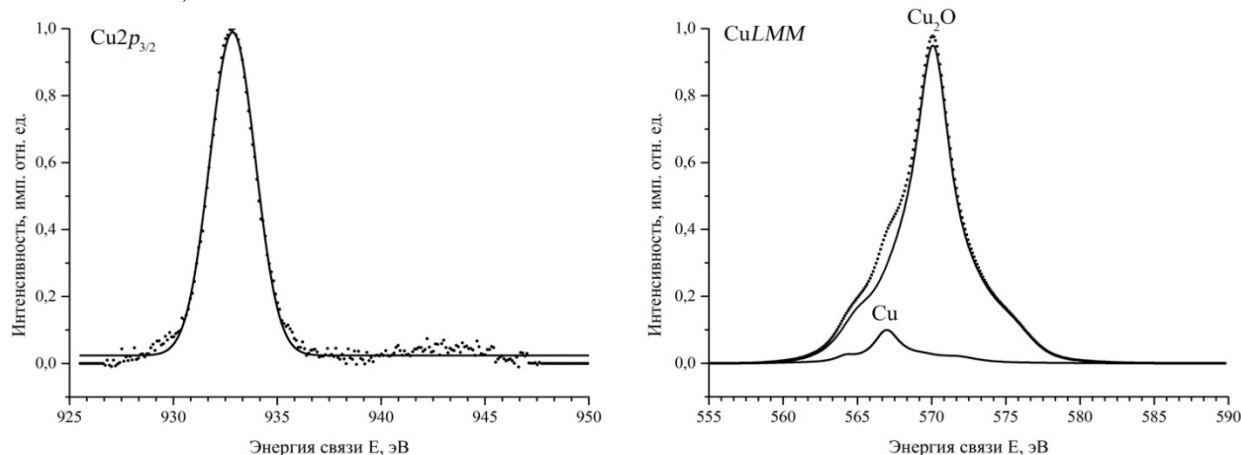


Рис. 2. Спектры фотоэлектронов  $\text{Cu}2p_{3/2}$  (а) и Оже-электронов  $\text{CuLMM}$  (б) образца  $\text{Cu}/\text{HT TiO}_2$ , полученного при температуре испарения  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , равной  $160^\circ\text{C}$

Видно, что спектр с уровня  $\text{Cu}2p_{3/2}$  представляет собой симметричный пик с энергией связи 932,8 эВ. Поскольку на спектре фотоэлектронов  $\text{Cu}2p_{3/2}$  отсутствует низкоэнергетический сателлит, характерный для соединений двухвалентной меди, то наблюдаемый пик при 932,8 эВ может соответствовать  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $932,6 \pm 0,2$  эВ [8]) или металлической меди ( $932,6 \pm 0,2$  эВ [8]). С помощью математического моделирования путем комбинирования известных спектров  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}$  было установлено, что экспериментальный спектр Оже-электронов  $\text{CuLMM}$  состоит на 92% из спектра  $\text{Cu}_2\text{O}$  и на 8% из спектра  $\text{Cu}$ . Таким образом установлено, что в результате полиольного восстановления осажденного из газовой фазы  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  внутри матрицы из  $\text{HT TiO}_2$  происходит формирование основной фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  с примесями металлической меди.

Показано, что предложенный метод газофазного осаждения  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  с последующим полиольным восстановлением позволяет контролировать количество наносимых НЧ  $\text{Cu}_2\text{O}$  в пределах от 0.1 до 2.3 мас.%. В реакции деструкции фенола определено, что нанесение частиц  $\text{Cu}_2\text{O}$  способствует улучшению фотокаталитической активности исходных пористых пленок  $\text{TiO}_2$ . Установлено, что зависимость скорости деструкции фенола от содержания НЧ  $\text{Cu}_2\text{O}$  имеет экстремальный характер с максимумом при содержании  $\text{Cu}_2\text{O}$  равном  $1.70 \pm 0.12$  мас.%.

Авторы выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева за исследования образцов с помощью СЭМ и ИСП-МС.

Настоящая работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00192).

#### Список литературы

1. Mikhailichenko A.I., Morozov A.N., Denisenko A.V. Designing and preparing a thin-film photocatalyst from

Химическое состояние меди в образцах было изучено с помощью РФЭС по спектрам фотоэлектронов  $\text{Cu}2p_{3/2}$  и Оже-электронов  $\text{CuLMM}$  (рис. 2).

titanium dioxide nanotubes codoped with nitrogen and fluorine // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. V. 53. No. 4. P. 632 – 637.

- Denisenko A.V., Morozov A.N., Mikhailichenko A.I., Yablonskiy E.V., Abin R.K. Фотокаталитическое окисление фенола в водной среде на медьсодержащих нанотрубчатых покрытиях диоксида титана // Вода: химия и экология. 2019. №7-9. С. 96 - 101.
- Mikhailichenko A.I., Denisenko A.V., Morozov A.N., Yablonskiy E.V., Abin R.K., Vasiliev A.S. Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  Composite Photocatalysts for Wastewater Treatment // Ecology and Industry of Russia. 2020. V.24. №3. P. 34.
- Wang J., Ji G., Liu Y., Gondal M.A., Chang X.  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  heterostructure nanotube arrays prepared by an electrodeposition method exhibiting enhanced photocatalytic activity for  $\text{CO}_2$  reduction to methanol // Catalysis Communications. 2014. V.46. №10. P. 17 - 21.
- Cai Z., Liu B., Zou X., Cheng H.-M. Chemical Vapor Deposition Growth and Applications of Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures // Chemical Reviews. 2018. V.118. P. 6091 -6133.
- Selishchev D.S., Kolobov N.S., Bukhtiyarov A.V., Gerasimov E.Y., Gubanov A.I., Kozlov D.V. Deposition of Pd nanoparticles on  $\text{TiO}_2$  using a  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  precursor for photocatalytic oxidation of CO under UV-LED irradiation // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V.235. №5. P. 214 -224.
- Shi H. Luo M. Wang W. ePDF tools, a processing and analysis package of the atomic pair distribution function for electron diffraction // Computer Physics Communications. 2019. V.238. P. 295 - 301.
- Сих М. П., Бриггс Д., Ривьер Дж. К., Хофман С. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир. 1987. 600 с.

УДК 621.315.592.2

Мошняга М.А., Гринберг Е.Е., Почиталкина И.А.

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО КРИСТОБАЛИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ «ЗОЛЬ-ГЕЛЬ»-АЛКОГОЛЯТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Мошняга Мария Александровна, научный сотрудник  
АО «ЭКОС-1» Москва, Россия. E-mail: [marilunkova@gmail.com](mailto:marilunkova@gmail.com)Гринберг Евгений Ефимович, д.х.н., профессор, научный консультант  
АО «ЭКОС-1» Москва, Россия. E-mail: [igeon@mail.ru](mailto:igeon@mail.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.

*Обоснован выбор метода получения высокочистого кристобалита с использованием в качестве исходного вещества тетраэтоксисилана (ТЭОС). Исследован переход примесей металлов по стадиям технологического процесса глубокой очистки ТЭОС и выбрана эффективная схема, обеспечивающая получение продукта с низким содержанием примесей металлов. Определены кинетические характеристики процесса образования кристобалита.*

**Ключевые слова:** высокочистый диоксид кремния, тетраэтоксисилан, гидролиз, кристобалит, термообработка

## OBTAINING HIGH PURITY CRYSTOBALITE USING "SAL-GEL" -ALCOHOLITE TECHNOLOGY

Moshnyaga Maria Aleksandrovna, <sup>1</sup>Grinberg Evgeny Efimovich, <sup>2</sup>Pochitalkina Irina Aleksandrovna<sup>1</sup>JSV "EKOS-1" Moscow, Russia,<sup>2</sup>D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*The choice of a method for obtaining high-purity cristobalite with the use of tetraethoxysilane (TEOS) as a starting material has been substantiated. The transition of metal impurities through the stages of the technological process of deep purification of TEOS was investigated and an effective scheme was chosen that ensures the production of a product with a low content of metal impurities. The kinetic characteristics of the cristobalite formation process have been determined.*

**Keywords:** high purity silicon dioxide, tetraethoxysilane, hydrolysis, cristobalite, heat treatment

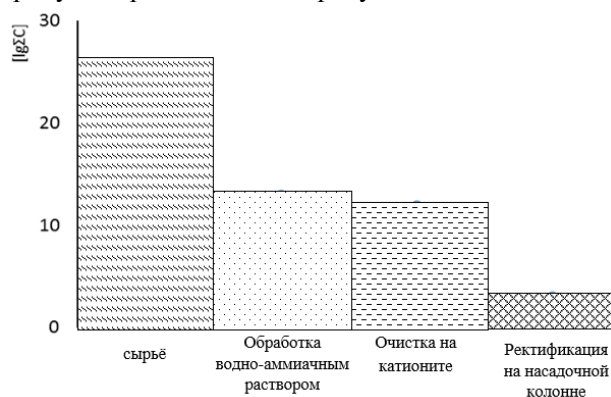
Диоксид кремния используется в качестве основного компонента при изготовлении изделий оптического и волоконно-оптического назначения [1]. В связи с этим требования к содержанию примесей и фазовому составу исходного сырья являются чрезвычайно жесткими. Это делает необходимым разработку технологии получения диоксида кремния, которая позволяет получать продукт заданного качества.

Известны методы получения высокочистого диоксида кремния с использованием различных сходных веществ: природного кварца, гидротермальное осаждение кварца из раствора поликремниевых кислот. В настоящее время основными методами получения высокочистого диоксида кремния являются гидролиз с последующей термообработкой тетраэтоксисилана (ТЭОС). [2,3]. Существенно снижает экологическую нагрузку на окружающую среду и позволяет получать продукт с низким содержанием примесей металлов. Для ряда возможных областей использования особо чистого диоксида кремния, таких, как оптическое и волоконно-оптическое стекловарение, имеет значение его фазовый состав, в частности, содержание кристобалита.

В работе были изучены фазовые превращения диоксида кремния, полученного путем жидкофазного взаимодействия высокочистых ТЭОС и воды и

последующей термообработкой гидролизата с целью определения фазового состава и энергии активации процесса перехода аморфного диоксида в кристобалит.

Очистку ТЭОС проводили последовательной обработкой его водно-аммиачным раствором, содержащим комплексообразователь, отделением водного слоя, сорбцией на катионите и ректификацией на насадочной колонне при нормальном или пониженном давлениях. Результаты постадийной очистки ТЭОС и качество получаемого продукта представлено на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Распределение примесей металлов в ТЭОС на различных стадиях.**

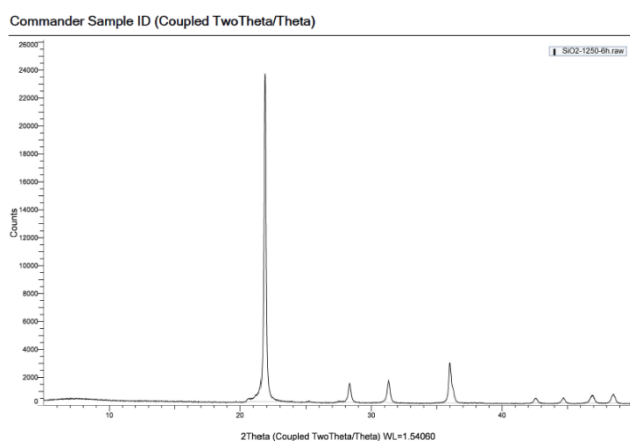
Очищенный ТЭОС подвергали гидролизу высокочистой водой. Твердый гидролизат отделяли и



сушили при температуре 180 – 250<sup>0</sup>С в течение 3 – 3,5 часов при перемешивании. Полученный порошок прокаливали в кислородсодержащей атмосфере при температуре 1000<sup>0</sup>С, а затем при температуре 1200<sup>0</sup>С. При этом был получен аморфный продукт, содержащий 35-40% кристаллической фазы.

Из порошка была получена серия образцов, последовательно обработанная в кислородсодержащей атмосфере в температурном интервале 1200 – 1400 <sup>0</sup>С с шагом 50 градусов с точностью поддержания ±2<sup>0</sup>С. После каждого этапа прокалики образцы проанализированы на содержание фазы кристобалита с использованием РФА (прибор – Дифрактометр рентгеновский Bruker D-8 Advance Германия, 2013 год; программа, используемая при анализе – Topas R).

На рис 1 приведены характерные данные по РФА порошков, получаемых при термообработке.



**Рис.1** Характерная рентгенограмма термообработанного при 1250<sup>0</sup>С образца диоксида кремния

**Таблица 1.** Константы уравнений зависимости степени превращения от температуры

Температура термообработки, <sup>0</sup> С	1250	1300	1350
Уравнение прямой	$y=0,9963x - 1,2398$	$y=0,9565x - 4,011$	$y=0,986x - 0,0989$

**Таблица 2.** Содержание примесей металлов в кристобалите

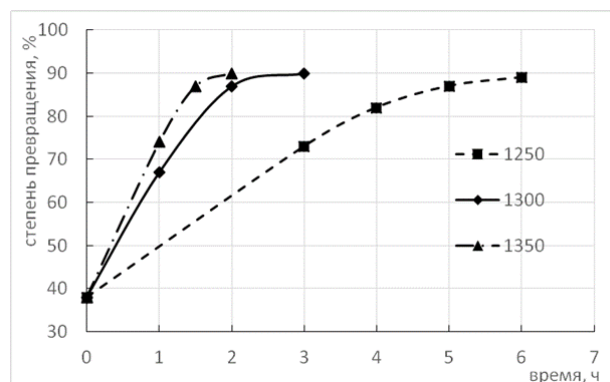
Элемент	Al	Co	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Ti
% масс.	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$

**Список литературы:**

1. Гринберг Е.Е., Левин Ю.И., Котов Д.В., Амелина А.Е., Кузнецов А.И., Рябенко Е.А., патент на изобретение №2537302 от 28.08.1993. Способ очистки тетраэтоксисилана.
2. Е.А. Беляев, Е.А. Рябенко. Влияние соотношения исходных компонентов и степени диспергирования поверхности контакта фаз на процесс очистки тетраэтоксисилана водным

раствором аммиака. Химическая промышленность сегодня, 2012 №10 с.18-20.

Очевидно, что в результате неё в аморфной фазе происходит переход диоксида кремния в фазу кристобалита. На рисунке 2 показан характер изменения фазового состава при термообработке в указанном интервале температур в зависимости от времени прокалики. Предельная концентрация кристобалита в образцах составляла 90%. Как видно, эта концентрация в образцах достигается тем быстрее, чем выше температура прокалики и при увеличении выдержки в указанном интервале практически не изменяется.



**Рис. 2.** Зависимость содержания кристобалита от времени прокалики при различных температурах.

В результате обработки экспериментальных данных были найдены константы уравнений зависимости степени превращения от температуры. Энергия активация фазового перехода составила 220 КДж/моль.

В таблице 2 представлен результат анализа методом ISP на содержание характерных примесей металлов в конечном продукте.

3. Герасюк А.К., Гоев А.И., Гринберг Е.Е., Потелов В.В., Сеник Б.Н., Сухачев А.Б., Ноздрачев А.В.. Исследование технологических факторов, влияющих на качество тонких пленок диоксида кремния в целях повышения эксплуатационных характеристик оптических сборок, изготовленных методом глубокого оптического контакта. Прикладная физика. 2008 №1 с. 106-110.

УДК

Нефедочкина А.В., Почиталкина И.А.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ПОСТОЯННОЙ ИОННОЙ СИЛОЙ

Нефедочкина Анастасия Викторовна – магистрант 1-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

Почиталкина Ирина Александровна – д.т.н., профессор кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь д. 9; [pochitalkina@list.ru](mailto:pochitalkina@list.ru);

*На примере водных растворов сульфата кальция различной степени пересыщения исследована кинетика кристаллизации образующейся соли. Получены кинетические зависимости вида  $C_{Ca^{2+}} = f(\lg \tau)$ , по которым определены отдельные стадии процесса кристаллизации и значение равновесной концентрации ионов  $Ca^{2+}$ . Сравнение полученного значения с литературными данными свидетельствует о сходимости результатов с учетом влияния ионной силы растворов.*

*Ключевые слова: сульфат кальция, кинетика, кристаллизация, равновесная концентрация, степень пересыщения.*

## CRYSTALLIZATION OF CALCIUM SULFATE IN AQUEOUS SOLUTIONS WITH CONSTANT IONIC STRENGTH

Nefedochkina A.V., Pochitalkina I.A.

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

*The kinetics of crystallization of the resulting salt is studied using the example of aqueous solutions of calcium sulfate of various degrees of supersaturation. Kinetic dependences of the form  $C_{Ca^{2+}} = f(\lg \tau)$  were obtained, which were used to determine the individual stages of the crystallization process and the value of the equilibrium concentration of  $Ca^{2+}$  ions. Comparison of the obtained value with the literature data indicates the convergence of the results taking into account the influence of the ionic strength of solutions.*

*Key words: calcium sulfate, kinetics, crystallization, equilibrium concentration, degree of supersaturation.*

Вода имеет важное значение в человеческой деятельности, она широко используется в быту и во всех отраслях промышленности. Жесткость воды, вызванная присутствием в ней ионов кальция и магния, ограничивает применение водных ресурсов без специальной подготовки. Применение реагентной технологии водоподготовки позволяет корректировать состав воды и предотвратить осаждение солей жесткости [1]. Для расчета необходимого количества химических реагентов требуется знание равновесной концентрации малорастворимых соединений и влияния физико-химических факторов на кинетику кристаллизации. На примере модельных растворов исследован процесс кристаллизации  $CaSO_4$  заданной степени пересыщения  $X$ , где  $X=4, 5, 6$ .

Целью работы являлось получение кинетических зависимостей, описывающих процесс кристаллизации сульфата кальция в модельных растворах.

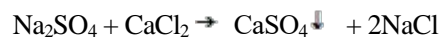
Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Освоение комплексонометрического метода определения ионов  $Ca^{2+}$  в водных растворах
- Приготовление модельных растворов
- Определение равновесной концентрации ионов кальция, соответствующей выходу кинетической кривой на равновесие
- Сравнение полученных равновесных концентраций со значениями, представленными в справочной литературе
- Анализ твердой фазы, полученной в процессе снятия пересыщения с помощью методов химического анализа, оптической и электронной микроскопии.

Для аналитического контроля параметров жидкой фазы в процессе кристаллизации применяли

ионометрический, комплексонометрический и кондуктометрический методы, твердую фазу анализировали с помощью рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового методов, а также оптической и электронной микроскопии.

Модельные растворы  $CaSO_4$  получены из исходных растворов по следующей реакции:



Для получения модельных растворов  $CaSO_4$  заданной степени пересыщения использовали исходные растворы  $CaCl_2$  и  $Na_2SO_4$  концентрацией 1М. Модельные растворы готовили на фоне ионной силы, создаваемой раствором  $NaCl$ .  $I_{NaCl} = 0,2M$ . Кинетический эксперимент проводили при температуре 25°C. Равновесную концентрацию  $C_{CaSO_4}^* = 1,495 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> принимали по наиболее цитируемому литературному источнику [2].

Текущую концентрацию  $CaSO_4$  определяли комплексонометрическим методом анализа проб [3], отобранных из реакционного объема. Среднее арифметическое значение результатов трех параллельных опытов представлены на рисунке 1 в виде зависимости  $C_{Ca^{2+}} = f(\lg \tau)$ .

С помощью обработки полученных кинетических кривых определены периоды образования устойчивых зародышей, массовой кристаллизации и выход на равновесие. Полученные данные представляют научный интерес для описания механизма процесса кристаллизации и практический - для обоснования эффективной технологии водоподготовки и корректного подбора химических реагентов.

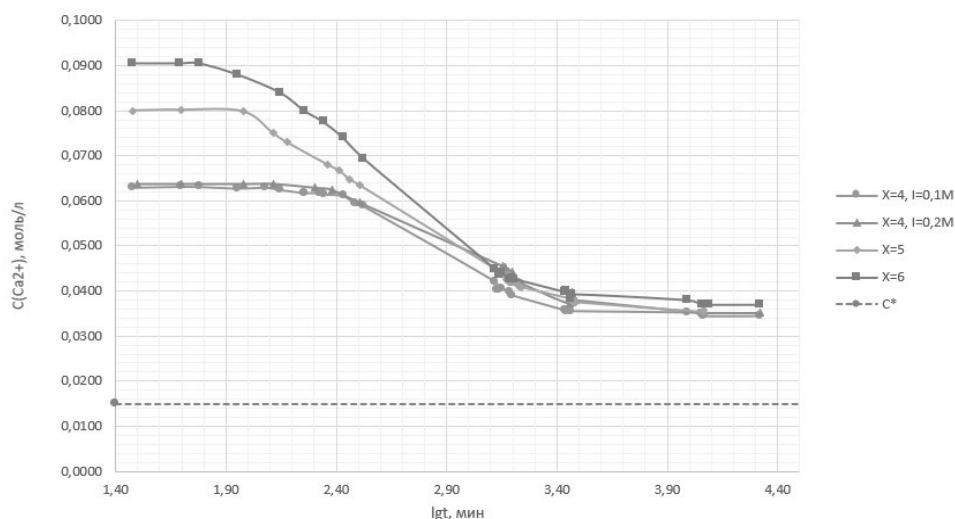


Рис.1 Кинетические кривые спонтанного снятия пересыщения из растворов  $\text{CaSO}_4$

Из рисунка 1 видно, что в процессе кристаллизации из растворов различной степени пересыщения значение достигаемой равновесной концентрации  $\text{CaSO}_4$ , определяемой комплексонометрическим методом, постоянно в пределах ошибки определения (5,0%), что свидетельствует о корректном подборе ионной силы раствора, создаваемой  $\text{NaCl}$ .

Далее для визуализации и корректной интерпретации результатов анализа твердой фазы кинетический эксперимент повторяли с добавлением люминофора в исходный раствор сульфата натрия.

В заданные моменты времени от начала эксперимента образующуюся твердую фазу выделяли из реакционного объема фильтрованием и анализировали с помощью метода электронной микроскопии. Микрофотографии образовавшихся кристаллов представлены на рисунке 2.

В условиях проведения эксперимента, полученные кристаллы соответствуют  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что подтверждается результатам рентгенофазового анализа, они имеют форму пластинок длиной 200–400 мкм и шириной 100–200 мкм. Сингония кристаллов – моноклинная, параметры кристаллической решетки:  $a = 6,28 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,15 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,67 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114,12^\circ$  [4]. Под действием химических реагентов из кристаллов исходной формы формируются друзы, размер которых многократно превышает размер монокристаллов.

Световое излучение кристаллов, обусловленное сорбированием на их поверхности люминофора, позволяет получить дополнительную информацию о морфологии и кристаллической структуре образующихся частиц, влиянии на нее физико-химических факторов, и механизме кристаллизации сульфата кальция.

#### Список литературы

1. Розвезев, К. Г. Разработка комплексной технологии предотвращения осадкообразования и увеличения сроков пробегания оборудования в процессах мембранной очистки воды / К. Г. Розвезев, А. И. Михайличенко, И. А. Почиталкина // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24. – № 2(107). – С. 95–98.

2. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Издание четвертое, переработанное и дополненное. – М.: Изд. Химия, 1971. – 456 с.

3. ГОСТ 31954-2012 Вода питьевая. Методы определения жесткости. – М.: Стандартинформ. 2018. 18 с

4. Фрумина Н.С., Кручкова Е.С, Муштакова С.П. Аналитическая химия кальция. – М.: Наука, 1974. 250 с.

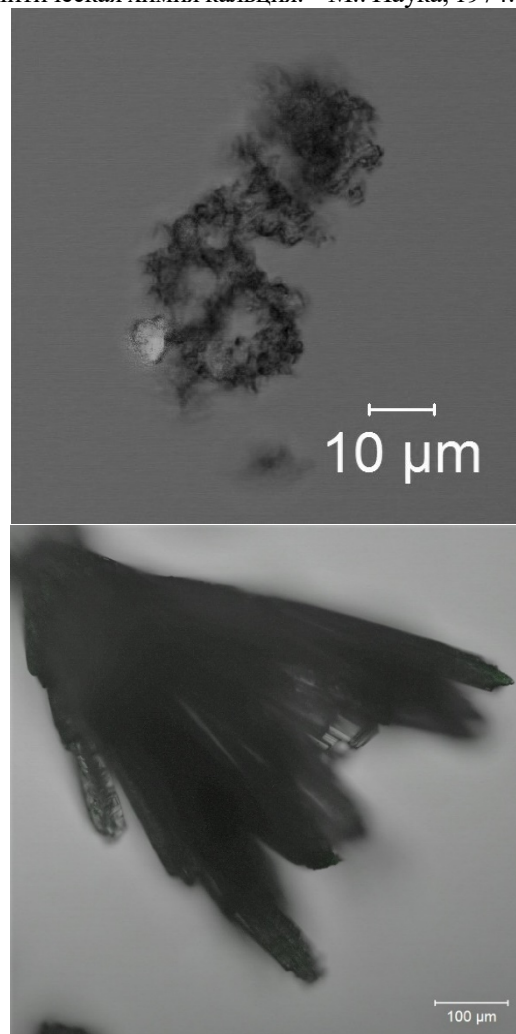


Рис.2 Микрофотография образовавшихся кристаллов сульфата кальция



УДК 54.062

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

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОДГОТОВКИ И ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА СЛЕЖИВАЕМОСТИ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Николаева Наталья Владимировна, аспирантка кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, дом 20, [Natalya.nikolaeva1990@mail.ru](mailto:Natalya.nikolaeva1990@mail.ru).

Почиталкина Ирина Александровна, д.т.н., доцент, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, дом 20, [pochitalkina@list.ru](mailto:pochitalkina@list.ru).

Соколов Валерий Васильевич, к.т.н., начальник отдела качества и стандартизации АО «НИУИФ», 162622, г. Череповец, Северное шоссе, дом 75, [bbc1953@mail.ru](mailto:bbc1953@mail.ru).

*В статье рассмотрены и оценены факторы, влияющие на сходимость получаемых результатов при определении слеживаемости гранулированных минеральных удобрений с целью совершенствования существующей методики. Анализ проводили на промышленном образце комплексного удобрения с соотношением питательных веществ N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:K<sub>2</sub>O 10-26-26.*

*Ключевые слова: минеральные удобрения, слеживаемость, методика*

Nikolaeva N.V., Pochitalkina I.A., Sokolov V.V.

## DETERMINATION OF OPTIMAL CONDITIONS FOR PREPARATION AND CONDUCTING ANALYSIS OF CAKING OF GRANULATED MINERAL FERTILIZERS

Nikolaeva Natalia Vladimirovna, Post-graduate of the Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes of the Russian Chemical Technical University named after Mendeleev, 125480, Moscow, Geroev Panfilovtsev, 20, [Natalya.nikolaeva1990@mail.ru](mailto:Natalya.nikolaeva1990@mail.ru).

Pochitalkina Irina Aleksandrovna – PhD (engineering sciences), Associate Professor of the Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes of the Russian Chemical Technical University named after Mendeleev, 125480, Moscow, Geroev Panfilovtsev, 20, [pochitalkina@list.ru](mailto:pochitalkina@list.ru).

Sokolov Valery Vasilevich – PhD (engineering sciences), Head of Quality and Standardization Department Research Institute for fertilizers and insectofungicides named after professor Y.Samoilov, 162622, Cherepovets, Severnoe shosse, 75, [bbc1953@mail.ru](mailto:bbc1953@mail.ru).

*The article discusses and evaluates the factors influencing the convergence of the results obtained in determining the caking of granular mineral fertilizers in order to improve the existing methodology. The analysis was carried out on an industrial sample of a complex fertilizer with a ratio of nutrients N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:K<sub>2</sub>O 10-26-26.*

*Key words: mineral fertilizers, caking, method*

Конкуренция на мировом рынке минеральных удобрений требует от производителей дополнительных мер по улучшению качественных характеристик продукции. Основные показатели качества гранулированных минеральных удобрений, такие как содержание питательных элементов, содержание воды, статическая прочность и рассыпчатость регламентируются нормативно-технической документацией: государственными и отраслевыми стандартами, техническими условиями, а показатель слеживаемости – не регламентируется. Однако, слеживаемость гранулированных удобрений приводит к ухудшению их свойств при длительном хранении, а партия продукта может полностью потерять потребительские свойства.

В настоящее время актуальной проблемой является отсутствие единого подхода в методиках определения слеживаемости [1-7] в связи с тем, что количественная характеристика является относительной величиной, а полученные результаты определений значительно отличаются друг от друга.

Большинство существующих методик трудоемки и занимают много времени (зачастую несколько суток).

Для устранения данной проблемы на основе ГОСТа 21560.4-76 [8] отраслевым научно-исследовательским институтом разработана методика определения слеживаемости минеральных удобрений. Сущность метода заключается в измерении прочности слежавшихся образцов, сформированных в пресс-форме. При анализе статистических данных, полученных по разработанной методике в производственных лабораториях филиалов АО «Апатит», было отмечено расхождение между результатами параллельных измерений.

**Цель работы** – совершенствование и унификация методики определения слеживаемости.

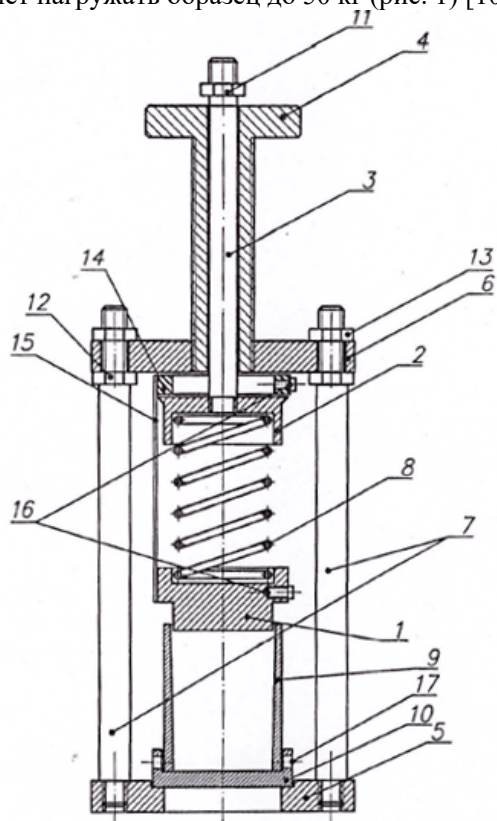
**Задача** – оценка влияния условий подготовки и проведения анализа на сходимость получаемых результатов.

В качестве объекта исследования была выбрана одна из наиболее востребованных марок удобрений – диаммофоска с соотношением питательных веществ

$N:P_2O_5:K_2O$  10-26-26, полученная в промышленных условиях в АО «Апатит». Метод производства диаммофоски заключается в нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) или смеси ЭФК и серной кислот аммиаком с получением пульпы фосфатов аммония с последующим гранулированием с хлористым калием, сушкой, классификацией высушенных гранул, дроблением крупной фракции, охлаждением, кондиционированием готового продукта [9].

### Экспериментальная часть

Взвешивание образцов осуществляли на технических весах Explorer с погрешностью  $\pm 0,3$  г. Для получения средней и аналитической пробы использовали делитель Джонса и прободелитель Retsch PT 100 с автоматической подачей и ротационным делением. Для формирования брикета ранее был разработан лабораторный пресс, который состоит из пресс-формы с перфорированными стенками, в которую загружается навеска (приблизительно 35-40 г), а также конструкции с использованием тарированной пружины, которая позволяет нагружать образец до 50 кг (рис. 1) [10].



**Рисунок 1** – Лабораторный пресс для определения слеживаемости [10]

1-Поршень; 2-Седло; 3-Шток седла; 4-Винт; 5- Нижняя плита; 6-Верхняя плита; 7-Шпильки (2 шт.); 8-Пружина; 9-Стакан (пресс-форма); 10-Донце стакана (пресс-формы); 11-Стопорная гайка; 12- Регулировочная гайка М8 (2 шт.); 13-Фиксирующая гайка (2 шт.); 14-Кольцо стопорное; 15-Пластика – фиксатор (3 шт.); 16-Винт М3 L=10 (6 шт.); 17-Винт – фиксатор М4 (2 шт.).

С целью уплотнения образцов в пресс-форме использовали просеивающую машину Retsch AS 200 control. Сформированные брикеты помещали в климатическую камеру с внутренней циркуляцией воздуха типа Binder KBF 115 или Binder KBF 240. В климатической камере выдерживались следующие условия: температура –  $38^{\circ}C$ , относительная влажность – 70%. Выбор рабочего объема климатической камеры (115 или 240 литров) зависит от количества лабораторных прессов, загружаемых в камеру. Продолжительность пребывания образцов в камере – 4 часа. Для создания нагрузки на образец, а также для разрушения полученных брикетов использовали анализатор текстуры TA.XT plus STABLE MICROSYSYSTEM с тензодатчиком на 50 кг и платформой HDP/90.

С целью исключения влияния площади перфорации стенок пресс-формы на слеживаемость образца, установили требования к площади перфорации пресс-форм для строго фиксированного влагообмена с окружающей средой – 60 равномерно распределенных отверстий в стенке пресс-формы, диаметром 1,5 мм.

В качестве изолирующего материала, разделяющего стенки пресс-формы и гранулы образца, использовали фильтровальную ткань из полиэфира с плотностью  $143 \text{ г/м}^2$ .

Свободное пространство между гранулами снижает площадь соприкосновения гранул и, следовательно, занижает значения слеживаемости. С целью уменьшения количества пустот между гранулами проводили уплотнение испытуемого образца, помещенного в пресс-форму. Уплотнение проводили вручную и на вибростенде в течение 30 секунд. По результатам испытаний принято решение о необходимости уплотнения образцов на вибростенде, с целью минимизации влияния «человеческого фактора» при подготовке пробы.

Была исследована зависимость значений слеживаемости от нагрузки на формируемый брикет в диапазоне от 8 кг до 40 кг. В диапазоне значений нагрузки от 16 до 32 кг график зависимости описывается линейной функцией. Таким образом, при необходимости существует возможность смоделировать различные условия хранения и транспортировки. В данной работе нагрузка на брикет удобрения составляла 16 кг, поскольку указанное значение соответствует давлению на нижний слой удобрения ( $2 \text{ кг/см}^2$ ) при его хранении насыпью.

Одним из важных факторов, влияющих на результаты определения слеживаемости, является отношение высоты формируемого в пресс-форме брикета удобрения к его диаметру ( $h:d$ ). В связи с чем были проведены эксперименты, в ходе которых формировали брикеты различной высоты: 24 мм, 32 мм, 46 мм, при этом диаметр брикета определялся габаритами ячейки и составлял 32 мм. В таблице 1 представлены результаты по определению влияния отношения  $h:d$  на прочность брикетов, выраженную в Ньютонах (Н).

Таблица 1 – Результаты исследования

h:d	Диапазон значений, Н	Среднее значение, Н
0,75	250÷580	455
1	220÷450	342
1,45	150÷200	176

По данным, представленным в таблице 1, установлено, что отношение h:d оказывает значительное влияние на результаты определения слеживаемости. При этом минимальный разброс значений прочности брикетов в параллельных измерениях достигается при отношении h:d=1,45, в связи с чем данное значение является оптимальным при проведении анализа на слеживаемость.

#### Заключение

Анализ данных, полученных в лабораторных и производственных условиях говорит о том, что предложенная методика определения слеживаемости позволяет достаточно хорошо прогнозировать поведение удобрений при перевозке и перевалке. Предложены следующие параметры проведения испытаний: нагрузка на образец 16 кг, относительная влажность в климатической камере 70%, температура испытаний 38°C. Установлено оптимальное значение отношения высоты формируемого в пресс-форме брикета удобрения к его диаметру равно 1,45. Для оснащения производственных лабораторий при проведении анализа на слеживаемость подобран необходимый комплект оборудования.

#### Список литературы:

1. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их получения. М.: Химия, 1987. 256 с.

2. Методика измерений (алгоритм). Определение слеживаемости минеральных удобрений. № 1104-00209438-146-2016. АО «НИУИФ», 2016 г.
3. Позин М.Е., Копылев Б.А., Тумаркина Е.С., Бельченко Г.В. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. Л.: Госхимиздат, 1963. 376 с.
4. Кувшинников И.М., Малоносков Н.Л. Метод определения слеживаемости минеральных удобрений // Химия в сельском хозяйстве. 1970, №10.
5. Норов А.М. Разработка технологии диаммонийфосфата из неконцентрированной экстракционной фосфорной кислоты с использованием барабанного гранулятора-сушилки: дис. канд. техн. наук. Москва, 2014. 130 с.
6. Hofmeister G. Physical properties of fertilizers and methods for measuring them. TVA. Bulletin Y-147. 1979. 31 p.
7. Скоробогатов В. Минеральные удобрения. Перегрузка на портовых терминалах. Справочное пособие. Таллин, 2009 г. 577 с.
8. ГОСТ 21560.4-76 Удобрения минеральные. Метод определения слеживаемости.
9. Технические условия 2186-689-00209438-09 Удобрение азотно-фосфорно-калийное с изм. №№ 1-6.
10. Е.А. Андриянова, В.В. Соколов, А. Грибков, И.А. Петропавловский Зависимость слеживаемости минеральных удобрений от условий хранения / Материалы научно-практического семинара «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты». М.: НИУИФ. 2014.

УДК 547.1'1

Попов И.О., Кисель А.А., Нефедова Н.В.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ СКАНДИЯ В СИНТЕЗЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Попов Илья Олегович – магистрант 1-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств E-mail: Popov-Eliasz@yandex.ru

Кисель Александр Андреевич – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории пи-комплексов; ФГБУ «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук», Россия, Москва, 119334, ул. Вавилова, дом 28.

Нефёдова Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганических веществ и электрохимических процессов;

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

*В настоящее время важной практической задачей является разработка методов получения органических производных кремния из-за распространённости соединений кремния в промышленности. Перспективным методом получения таких веществ является каталитическое дегидросочетание силанов с ароматическими соединениями, как эффективного и экологичного способа. В статье описан синтез, исследование структуры катализатора на основе алкильного комплекса скандия, а так же результаты изучения каталитической активности в реакциях дегидросочетания силанов с анизолом. Полученный комплекс охарактеризован с помощью ядерно-магнитного резонанса и элементного анализа.*

*Ключевые слова: алкильные комплексы, дегидросочетание гидросиланов, гидросиланы, кремнийорганические соединения*

## SYNTHESIS AND RESEARCH OF THE ACTIVITY OF THE CATALYST BASED ON SCANDIUM IN THE SYNTHESIS OF ORGANOSILICON COMPOUNDS

Popov I.O.<sup>1</sup>, Kissel A.A.<sup>2</sup>, Nefedova N. V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> A.N. Nesmeyanov A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

*The development of methods for the production of organic silicon derivatives is an important task due to the widespread use of silicon compounds in the industry. A promising method for obtaining such substances is the catalytic dehydrocoupling of silanes with aromatic compounds, as an effective and environmentally friendly method. The article describes the synthesis, the study of the structure of the catalyst based on the alkyl complex of scandium, as well as the results of the study of catalytic activity in the reactions of dehydrocoupling of silanes with anisole. The resulting complex was characterized using nuclear magnetic resonance and elemental analysis.*

*Key words: alkyl complexes, dehydrocoupling of hydrosilanes, hydrosilanes, organosilicon compounds*

### Введение

Органические производные редкоземельных элементов, содержащие связь металл-углерод, представляют собой класс высоко реакционно способных алкильных комплексов, которые продемонстрировали беспрецедентный потенциал в катализе многих органических реакций, таких как полимеризация олефинов, диенов, циклических эфиров, образование связи С-С и С-гетероатом. Синтез и выделение данных металлоорганических комплексов сопряжен с рядом проблем в виду их склонности к распаду при высоких температурах. Для контроля стабильности и свойств комплекса как каталитической частицы осуществляют заданный дизайн координационной сферы металла за счет использования различных по своему строению и электронным свойствам лигандных систем [1-3].

Среди координационного окружения для получения органических производных редкоземельных элементов наибольшее

распространение получили азотсодержащие лиганды в виду высокой энергии связи М-N. Молекулы на основе азота являются привлекательным кандидатом для синтеза комплексов лантаноидов благодаря большому разнообразию синтетических решений для модификации лиганда по стерическим и электронным свойствам.

Кремнийорганические соединения играют незаменимую роль в современной жизни человека в качестве различных добавок машиностроительной и электронной промышленности. Производные кремния нашли широкое применение в качестве присадок различных смазочных материалов, бетонных смесей и лакокрасочных изделий. На основе кремнийсодержащих веществ изготавливают покрытия для радиотехнических устройств, печатных схем и резисторов. Перспективным направлением применения кремнийорганических соединений является фармацевтическая промышленность

благодаря высокой биологической активности и низкой токсичности данных молекул.[3-19]

Перспективным методом синтеза органических производных кремния является каталитическое дегидросочетание силанов с ароматическими соединениями. Реакция основана на C-H активации  $sp^2$  связи ароматической молекулы и образованием связи металл-углерод с последующим метатезисом связи Si-H, в результате чего формируется новая связь Si-C и в качестве побочного продукта выделяется молекулярный водород. Преимущества такого метода получения органических соединений кремния заключаются в высокой селективности процесса. При этом в отличие от традиционных методов синтеза кремнийорганических веществ не требуется большого избытка силанов.[19-24] Важным аспектом данной реакции представляет собой тот факт, что в качестве побочного продукта выделяется водород, не наносящий вреда экологии.

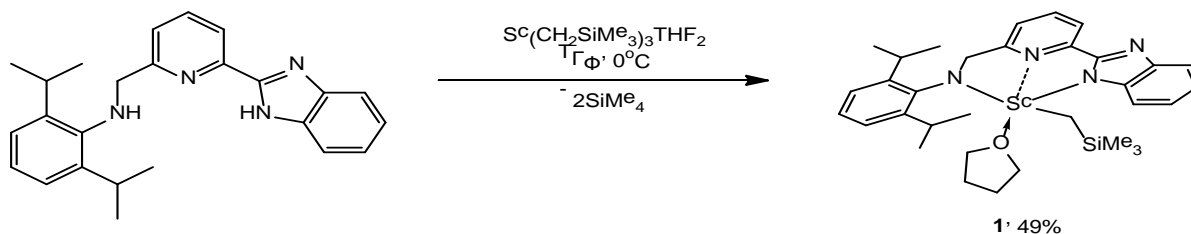


Рисунок 1. Схема синтеза комплекса 1

### Исследование строения комплекса

Соединение 1 было охарактеризовано данными элементного анализа и  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  спектроскопией ЯМР. В  $^1\text{H}$  спектре ЯМР комплекса 1 (Рисунок 2) к метильным и метиновым протонам изопропильных групп относятся дублет и септет с химическими сдвигами 1.22 и 3.38 ( $^3J_{\text{HH}} = 6.17$  Гц) м.д. соответственно. Бензильная  $\text{CH}_2$ -группа анилинового фрагмента наблюдается в виде синглета с химическим сдвигом 4.34 м.д. Метильные и метиленовые протоны  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  группы, связанной с металлом, проявляются в виде синглетов с химическими сдвигами 0.05 ( $\text{CH}_3$ ) м.д. и -0.12 м.д. ( $\text{CH}_2$ ). К ароматическим протонам относится группа сигналов в области 6.78-8.26 м.д. Также в спектре наблюдаются два уширенных синглета с химическими сдвигами 1.26 и 3.52 м.д., которые

соответствуют  $\beta$ - и  $\alpha$ - $\text{CH}_2$  протонам координированной молекулы ТГФ.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Рисунок 3) метильные и метиленовые атомы углерода алкильной  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  группы наблюдаются в виде синглетов с химическими сдвигами 35.9 и 0.8 м.д. соответственно. Изопропильные группы лиганда проявляются в качестве сигналов с химическими сдвигами 28.0 ( $\text{CH}$ ) и 24.2 ( $\text{CH}_3$ ) м.д. К бензильному атому углерода относится синглет при 56.3 м.д. Ароматическим атомам углерода соответствует группа сигналов в области 113.5 – 168.4 м.д. Также спектр содержит сигналы, относящиеся к атомам углерода метиленовых групп координированной молекулы ТГФ, с химическими сдвигами 23.8 ( $\beta$ - $\text{CH}_2$ ) и 63.9 ( $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ) м.д.

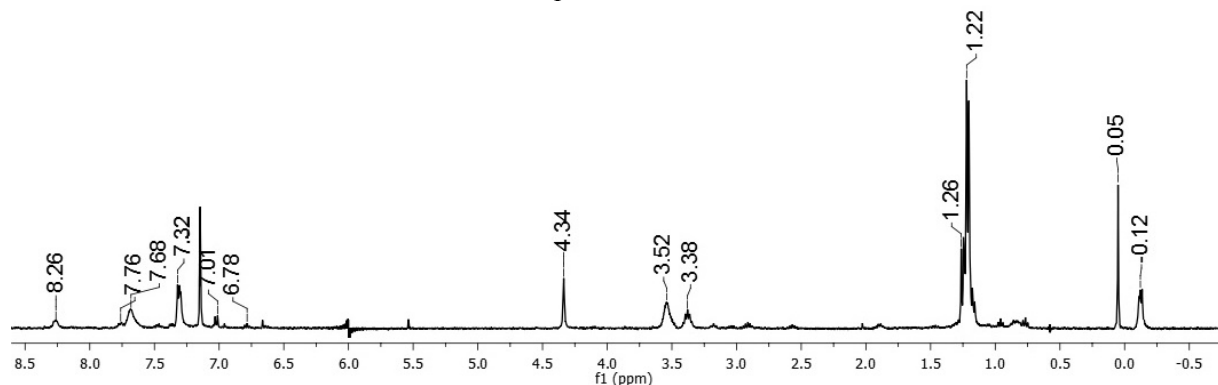


Рисунок 2.  $^1\text{H}$  спектр ЯМР комплекса  $(\text{NCNC}_6\text{H}_4)\text{-}5\text{-C}_5\text{H}_3\text{N-}2\text{-}(2,6\text{-iPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)\text{NSc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{THF}$  (1) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C, 400 МГц).

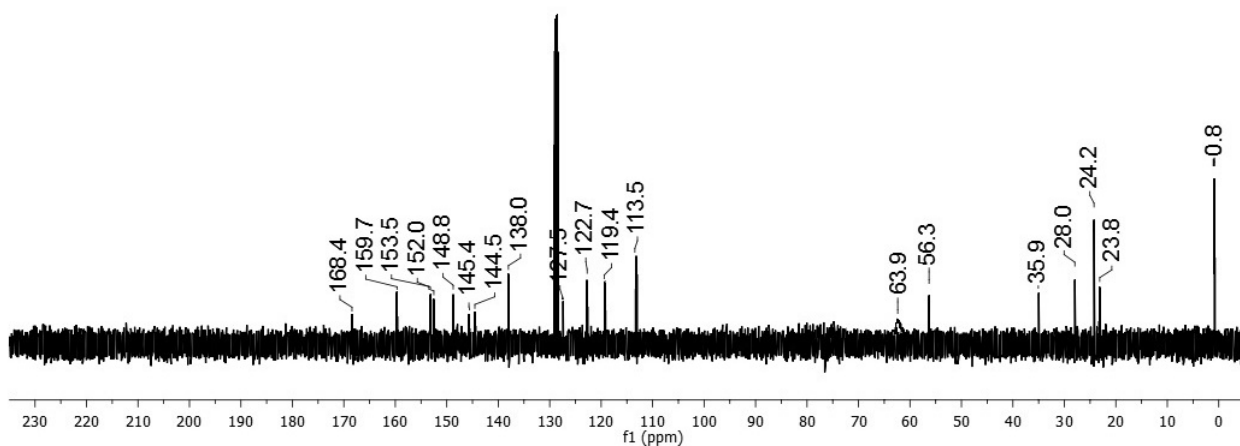


Рисунок 3.  $^{13}\text{C}$  спектр ЯМР комплекса  $(\text{NCNC}_6\text{H}_4)\text{-}5\text{-C}_5\text{H}_3\text{N-}2\text{-}(2,6\text{-iPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)\text{NSc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{THF}$  (1) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 100 МГц).

По результатам элементного анализа  $\text{C}_{38}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{OScSi}_2$  Найдено: С, 68.15; Н, 8.34; N, 6.89. Теоретически вычислено: С, 67.82; Н, 8.54; N, 6.24.

#### Изучение каталитических свойств

Была исследована каталитическая активность полученного алкильного комплекса скандия 1 в реакции дегидросочетания первичных, вторичных и третичных силанов с анизолом (Рисунок 4).

Каталитические тесты проходили в условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой воздуха. В стеклянной ампуле, оборудованной магнитной мешалкой помещали навеску комплекса (5 мол.%), 1 мл сухого дегазированного толуола и далее два субстрата в соотношении 1:1. Реакционную смесь перемешивали при  $90^\circ\text{C}$  в течение 24 часов. Продукты реакции были анализированы с помощью спектроскопии ЯМР. Результаты каталитических тестов представлены в таблице 1.

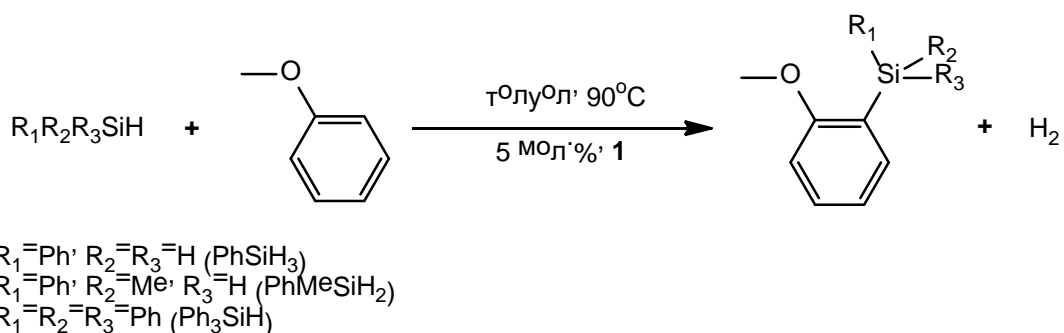


Рисунок 4. Схема проведения каталитических реакций

Таблица 1. Результаты катализа реакций дегидросочетания в присутствии комплекса 1

№	Гидросилан	Температура, °C	Время, ч	Продукт	Конверсия, %
1	$\text{PhSiH}_3$	90	24		49
2	$\text{PhMeSiH}_2$	90	24		39
3	$\text{Ph}_3\text{SiH}$	90	24		11

Наибольшая конверсия реакции наблюдалась в случае финилсилана (Таблица 1, строка 1) с образованием соответствующего продукта MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SiH<sub>2</sub>Ph. При использовании вторичного гидросилана PhMeSiH<sub>2</sub> конверсия реакции составила 39% (Таблица 1, строка 2). И, как ожидалось, наиболее трудно проходит дегидросочетание с Ph<sub>3</sub>SiH с образованием 11% MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SiPh<sub>3</sub> (Таблица 1, строка 3).

#### Выводы

Реакция элиминирования алкана между трис(алкильным) производным скандия и объемным амино-пиридином позволяет с хорошим выходом получить соответствующее соединение скандия.

Было установлено, что полученный алкильный комплекс скандия демонстрирует каталитическую активность в реакции дегидросочетания первичных, вторичных и третичных гидросиланов с анизолом с селективным образованием продукта реакции в орто-положение фенильного кольца

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (20-73-00304). Полученное вещество и продукты каталитических реакций были охарактеризованы при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН (спектроскопия ЯМР).*

#### Список литературы

1. A. A. Trifonov, *Coord. Chem. Rev.* 2010, 254, 1327–1347.
2. H. Pellissier, *Coord. Chem. Rev.* 2016, 313, 1–37.
3. A. A. Trifonov, D. M. Lyubov, *Coord. Chem. Rev.* 2017, 340, 10–61.
4. M. Zimmermann, R. Anwender, *Chem. Rev.* 2010, 110, 6194–6259.
5. H. L. Teng, Y. Luo, B. Wang, L. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2016, 55, 15406–15410.
6. S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* 2002, 102, 1953–1976.

7. Z. Li, T. E. Müller, *Appl. Homog. Catal. with Organomet. Compd.* 2017, 1379–1426.
8. F. Guo, R. Meng, Y. Li, Z. Hou, *Polymer (Guildf)*. 2015, 76, 159–167.
9. P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge, J. Okuda, *Chem. Rev.* 2006, 106, 2404–2433.
10. M. Nishiura, Z. Hou, *Nat. Chem.* 2010, 2, 257–268.
11. D. M. Lyubov, A. O. Tolpygin, A. A. Trifonov, *Coord. Chem. Rev.* 2019, 392, 83–145.
12. H. Ma, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2006, 45, 7982–7985.
13. M. J. Stanford, A. P. Dove, *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 486–494.
14. M. Nishiura, F. Guo, Z. Hou, *Acc. Chem. Res.* 2015, 48, 2209–2220.
15. P. L. Arnold, M. W. McMullon, J. Rieb, F. E. Kühn, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2015, 54, 82–100.
16. B. T. Guan, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 18086–18089.
17. G. Song, W. W. N. O, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 12209–12212.
18. R. Waterman, *Organometallics* 2013, 32, 7249–7263.
19. B. G. Yacobi, *Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles (Microdevices)*, Springer Publishing Company, Incorporated, 2013.
20. N. Auner, J. Weis (Eds.), *Organosilicon Chemistry VI: From Molecules to Materials*, 2008, WILEY-VCH (Germany).
21. L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Ed.), 2000.
22. M. B. Frampton, P. M. Zelisko, *Silicon* 2009, 1, 147–163.
23. S. Fujii, Y. Hashimoto, *Future Med. Chem.* 2017, 9, 485–505.
24. A. K. Franz, S. O. Wilson, *J. Med. Chem.* 2013, 56, 388–405.
25. Shriver, D.F. *The manipulation of air-sensitive compounds* /D.F. Shriver, M.A. Drezdson. — second edition. — 1986. — 169c.



УДК 54.01:546.47:546.22:546.7

Потапова К.А., Баландина З.А., Зыкова М.П., Аветисов И.Х., Аветисов Р.И.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Zn-S-Cr

Потапова Ксения Алексеевна, м.н.с. лаборатории функциональных материалов и структур для фотоники и электроники РХТУ им. Менделеева,

Баландина Злата Александровна, бакалавр кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Менделеева, Зыкова Марина Павловна, к.х.н., научный сотрудник лаборатории функциональных материалов и структур для фотоники и электроники РХТУ им. Д. И. Менделеева,

Аветисов Игорь Христофорович, д.х.н., заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов РХТУ им. Менделеева,

Аветисов Роман Игоревич, к.х.н., ст.н.с., научный руководитель лаборатории функциональных материалов и структур для фотоники и электроники РХТУ им. Менделеева.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125057, Москва, ул.

Миусская площадь, 9.

e-mail: kseniya.potapova.92@gmail.com

*Разработка технологий качественно новых материалов, на основе легированных хромом кристаллического ZnS, требует достоверных данных о фазовых равновесиях в соответствующей тройной системе Zn-S-Cr. Методом графической термодинамики с использованием сведений о T-X проекциях бинарных систем были построены 74 изотермических сечений в интервале температур 300–2700K. Экспериментальное исследование при помощи высокотемпературного отжига с последующим рентгеноструктурным анализом, подтвердило наличие фаз, участвующих в данных равновесиях, и корректность построенных сечений.*

Ключевые слова: фазовые равновесия, лазерные кристаллы, хром, сульфид цинка, полупроводниковые материалы.

## STUDY OF PHASE EQUILIBRIES IN THE Zn-S-Cr SYSTEM

Potapova K.A., Balandina Z.A., Zykova M.P., Avetissov I.Ch., Avetisov R.I.

*The development of technologies for qualitatively new materials based on chromium-doped crystalline ZnS requires reliable data on phase equilibria in the corresponding ternary system Zn-S-Cr. Using the method of graphical thermodynamics using information about T-X projections of binary systems, 74 isothermal sections were constructed in the temperature range 300–2700K. An experimental study using high-temperature annealing followed by X-ray structural analysis confirmed the presence of phases participating in these equilibria and the correctness of the constructed cross sections.*

*Key words: phase equilibria, laser crystals, chromium, zinc sulfide, semiconductor materials.*

Халькогенидные лазерные материалы, легированные переходными металлами, являются источниками мощного когерентного излучения в спектральном диапазоне и представляют большой интерес для научных исследований и практических применений [1]. Развитие технологий полупроводниковых и лазерных материалов невозможно представить без проведения фундаментальных исследований и получения закономерностей между функциональными свойствами материалов и технологией их производства [2]. По этой причине, в случае с разработкой нового поколения лазеров на основе кристаллического ZnS легированного d-элементами, требуются уточненные сведения о фазовых равновесиях в соответствующих тройных системах. Несмотря на многочисленные исследования кристаллов ZnS ввиду его практической значимости, в литературе отсутствуют согласованные данные о фазовых равновесиях в тройной системе Zn-S-Cr в полноценном объеме термодинамических параметров. Построение изотермических сечений T-X-Y проекций P-T-X-Y диаграмм позволяет сделать

выводы о фазовых равновесиях, существующих в данной системе, и провести целенаправленное экспериментальное исследование в области температур, актуальных для технологического процесса. Таким образом, проведение комплексного изучения тройной системы, состоящего из теоретического анализа и экспериментального исследования в области технологических температур, позволяет получить совокупность данных, необходимых при разработке технологии материала на основе соответствующих компонентов.

### Экспериментальная часть

Исходя из анализа литературных данных, были построены T-X проекции бинарных систем Zn-S, Cr-S и Zn-Cr. T-X диаграмма системы Cr-S указывает на конгруэнтное плавление фазы CrS при температуре 1876 K и эвтектическое равновесие при температуре 1613K с составом ликвидуса со стороны избытка Cr в 67 мол.% (Рис. 1). Охлаждение системы до 1525K приводит к установлению эвтектического равновесия со стороны избытка хрома. При 1350 K происходит инконгруэнтное плавление ромбоэдрической фазы

$\text{Cr}_2\text{S}_3$ , которая с понижением температуры переходит в триклинную модификацию. Фаза  $\text{Cr}_{1,03}\text{S}$  образуется по перитектоидной реакции при 870 К. Исчезновение фазы  $\text{CrS}$  устанавливает равновесие между фазами  $\text{Cr}_{1,03}\text{S}$  и  $\text{Cr}_3\text{S}_4$ . В результате перитектоидной реакции при 600 К образуется фаза  $\text{Cr}_5\text{S}_6$ , а далее и  $\text{Cr}_7\text{S}_8$  при температуре 580 К.

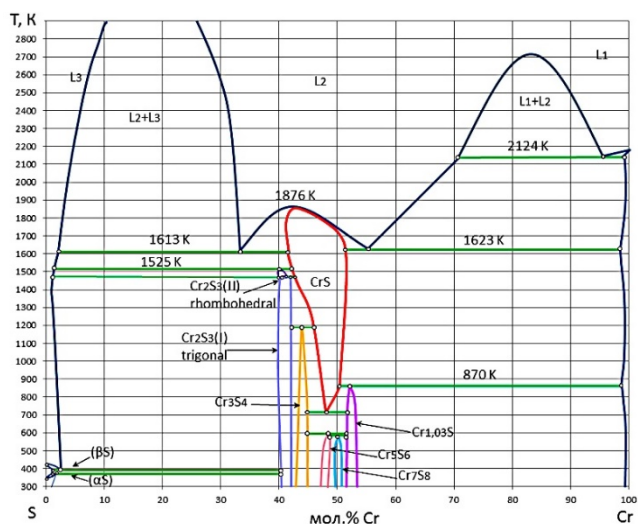


Рис.1 – T-X проекция (без учета линии пара) бинарной системы Cr-S, построенная по данным [3].

В бинарной системе Zn-S (Рис.2) имеется одно химическое соединений  $\text{ZnS}$ , которое плавится конгруэнтно при 1991 К. Известно, что существование бинарного соединения  $\text{ZnS}$  при нормальных давлениях возможно в двух полиморфных модификациях:  $\alpha\text{-ZnS}$  (цинковая обманка со структурой сфалерита  $F\bar{4}3m$ ) и  $\beta\text{-ZnS}$  (со структурой вюрцита  $P6_3mc$ ). Температура полиморфного перехода «сфалерит-вюрцит» по различным литературным данным лежит вблизи 1390 К [4].

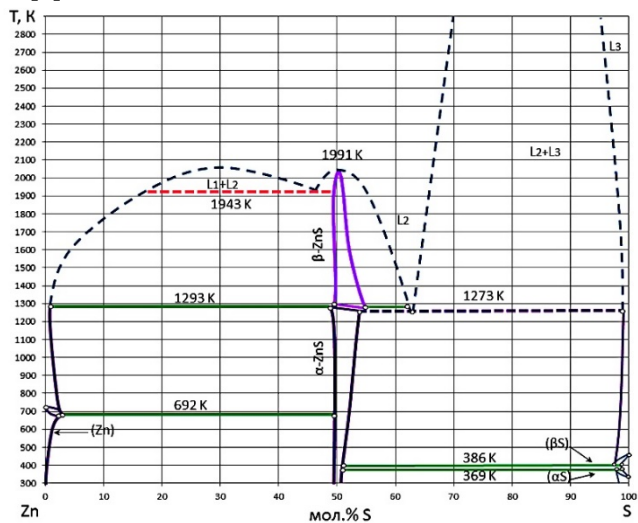


Рис.2– T-x проекция (без учета линии пара) бинарной системы Zn-S, построена по данным [4].

T-X проекция бинарной системы Cr-Zn содержит информацию о двух интерметаллических соединениях и их эвтектических равновесиях (Рис.3). Твердый раствор цинка в хrome с предельной

растворимостью 2 мол.% Cr характеризуется эвтектическим равновесием при температуре 754 К. Первая интерметаллическая фаза образуется при 736 К и 90 мол.% Cr (обозначим эту фазу как  $\Gamma\text{-Zn}_{17}\text{Cr}$ ) по перитектической реакции. В системе имеется еще один интерметаллид  $\Gamma_1\text{-Zn}_{13}\text{Cr}$  с более высокой концентрацией цинка, который также образуется по перитектической реакции при температуре 756 К.

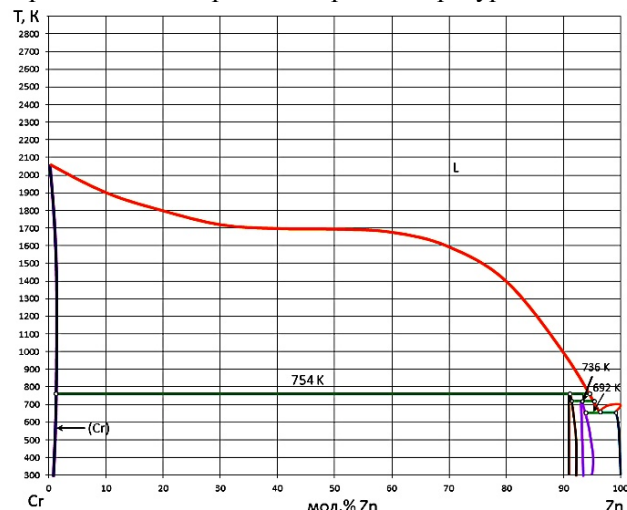


Рис.3 – T-X проекция (без учета линии пара) бинарной системы Cr-Zn, построенная по данным [5].

Методом графической термодинамики с использованием сведений о T-X проекциях бинарных систем были построены 74 изотермических сечения в интервале температур 300–2700К. Сечение при максимальной температуре 2700 К соответствует расслаиванию двух жидких фаз на основе хрома. Сечение при минимальной температуре 300 К содержит субсолидусные равновесия, после которых при понижении температуры не происходит дальнейших фазовых превращений в тройной системе.

Исследование моновариантных равновесий тройной системы выполнялось методом «заковки высокотемпературных равновесий». Синтез препаратов проходил в ампулах, изготовленных из кварцевого стекла. Свободный объем ампулы старались минимизировать для того, чтобы снизить вероятность сублимации легколетучих препаратов и, как следствие, уменьшить изменение соотношений исходных компонентов. Необходимое количество веществ для исследования были выбраны исходя из теоретически построенных изотермических сечений T-X-Y-проекции P-T-XY диаграммы трехкомпонентной системы Zn-S-Cr. На фазовой диаграмме при выбранной температуре в области существования моновариантного равновесия выбиралась точка и производился расчет соотношений загружаемых в ампулу исходных компонентов.

С целью проверки моновариантных равновесий  $S_{\text{CrS}} - S_{\text{ZnS}} - L_S - V$  и  $S_{\text{CrS}} - S_{\text{ZnS}} - S_{\text{Cr}} - V$  были приготовлены гетерофазные смеси составы, который отвечали точкам (1) и (2) (см.Рис.4), соответственно.

Отжиг ампул проводили в течение 25 дней при температуре 734 К в двухзонной печи с контролируемым профилем распределения температуры. По окончании синтеза ампулы с препаратом извлекали из печи и опускали в ледяную воду, проводя тем самым «закалку высокотемпературного равновесия». Полученные образцы исследовали методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (EQUINOX 2000, Inel Inc., France).

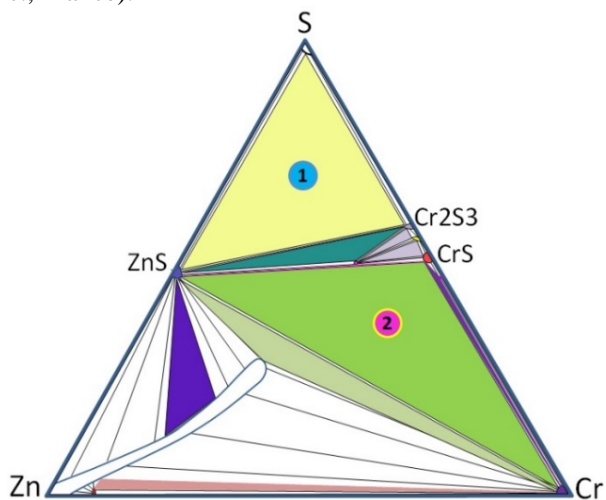


Рис.4 – Схема изотермического сечения T-X-Y проекции P-T-X-Y диаграммы тройной системы Zn-S-Cr при 734 К, составы и условия моновариантных равновесий для точек 1 и 2 приведены в Таблице 1.

Табл.1–Равновесия системы Zn-S-Cr с соответствующими соотношениями загружаемых в ампулу элементарных компонентов.

№	Равновесия	S,%	Zn,%	Cr,%
1	$S_{CrS} - S_{ZnS} - L_S - V$	67	23	10
2	$S_{CrS} - S_{ZnS} - S_{Cr} - V$	27	32	41

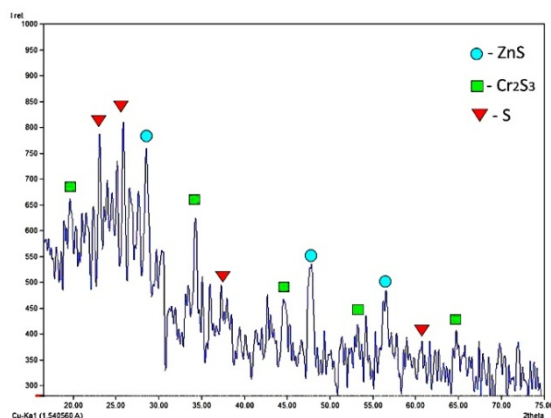


Рис.5 – Дифрактограмма гетерофазной смеси №1.

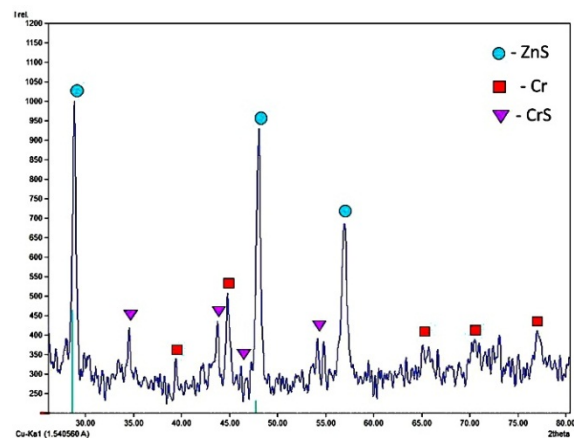


Рис. 6 – Дифрактограмма гетерофазной смеси №2.

По результатам РФА (Рис. 5, Рис. 6) в «замороженных» образцах было подтверждено существование фаз, которые отвечали предсказанным моновариантным равновесиям в тройной системе Zn-S-Cr при температуре 734К. Таким образом можно с говорить о корректности проведенного термодинамического анализа.

С целью получения согласованных данные о фазовых равновесиях в тройной системе Zn-S-Cr в температурном диапазоне от 300 до 2700 К исследования топологии изотермических сечения при других температурах будут продолжены.

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

#### Список литературы

1. Mirov S.B. и др. Progress in mid-IR Cr<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> doped II-VI materials and lasers [Invited] // Opt. Mater. Express. 2011. Т. 1. № 5. С. 898.
2. Firsov K.N. и др. Room-temperature laser on a ZnS:Fe<sup>2+</sup> polycrystal with a pulse radiation energy of 0.6 J // Laser Phys. Lett. 2016. Т. 13. № 6. С. 065003.
3. Waldner P., Sitte W. Thermodynamic modeling of the Cr – S system // Int. J. Mater. Res. 2011. Т. 102. № 10. С. 1216–1225.
4. Sharma K.C., Chang Y.A. The S-Zn (sulfur-zinc) system // J. Phase Equilibria. 1996. Т. 17. № 3. С. 261–266.
5. Barton P.B., Toulmin P. Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system // Econ. Geol. 1966. Т. 61. № 5. С. 815–849.

УДК 666.11.01.113.2:543.456.442.2

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

## ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИСМУТГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ

Савенко Любовь Михайловна – студентка 1 курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов, savenko.luba14@gmail.com;

Зимина Юлия Игоревна – 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

*Стекла с добавлением оксида висмута обладают широкополосной люминесценцией в области 1100–1500 нм и являются перспективной активной средой для получения лазеров с перестраиваемой частотой излучения в ближнем инфракрасном диапазоне. Широкий диапазон пропускания висмутгерманатных стекол позволяет легировать их ионами редкоземельных элементов, изменяя спектральные и прочие физические свойства. В данной работе проанализировано влияние добавки оксидов редкоземельных элементов на некоторые физические свойства висмутгерманатных стекол.*

*Ключевые слова: висмутгерманатные стекла, оксид празеодима, оксид эрбия, оксид иттербия*

## INFLUENCE OF RARE EARTH OXIDES ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF BISMUTH-GERMANATE GLASSES

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

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

*Glasses with the addition of bismuth oxide have the broadband luminescence in the 1100–1500 nm region and they are a promising active medium for producing lasers with tunable radiation frequencies in the near infrared range. The wide transmission range of bismuth-germanate glasses allows them to be doped with ions of rare-earth elements, changing the spectral and other physical properties. In this research, the effect of the addition of oxides of rare-earth elements on some physical properties of bismuth-germanate glasses is analyzed.*

*Keywords: bismuth-germanate glasses, praseodymium oxide, erbium oxide, ytterbium oxide*

### Введение

Стекла, содержащие оксид висмута, применяются в линиях оптоволоконной связи за счет широкой области прозрачности в видимом и ИК диапазонах спектра, высоких значений плотности и показателя преломления. В висмутовых стеклах образуются сложные оптически активные центры (ВАЦ) с широкой полосой люминесценции в диапазоне 1100–1500 нм и поглощением в видимой области спектра на 500 нм. Структура ВАЦ включает в себя висмут в низких степенях окисления, а также комбинации ионов висмута с другими ионами [1-2]. Висмутгерманатная матрица показала себя эффективной средой для введения в нее ионов f- и d-элементов [3], что позволяет регулировать количество ВАЦ в синтезированных образцах.

Введение легирующего компонента имеет важное значение для получения лазеров с перестраиваемой длиной волны в широком диапазоне, который можно дополнительно расширить, проводя солегирирование [4]. Введение оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) существенно влияет на физические свойства висмутгерманатных стекол, в частности, на спектральные характеристики [5]. Влияние оксидов РЗЭ ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) на показатель преломления и плотность висмутгерманатного стекла были исследованы в данной работе.

### Экспериментальная часть

В качестве матрицы висмутгерманатного стекла выбрали состав  $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}90\text{GeO}_2$  (мол. %), с добавлением легирующих оксидов:  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ; в количестве 0,1; 0,5; 1 мол. %. Оксиды РЗЭ вводили в стекло сверх 100%. Предварительно смешанные исходные оксиды спекали, а затем расплавляли при температуре 1100 °С на воздухе. Расплавленную смесь выдерживали на протяжении 30 минут в корундовом тигле. После синтеза расплав отливали на металлическую подложку. Далее готовые образцы отжигали для снижения термических напряжений. Показатель преломления  $n_D$  синтезированных стекол исследовали на геммологическом рефрактометре МЕГЕОН 72022 при помощи иммерсионной жидкости ( $n_D = 1,81$ ) с точностью  $\pm 0,01$ . Показатель преломления стекол с  $n_D > 1,81$  измеряли методом Лодочникова на микроскопе МИН-8 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 М-ER 123ACF(JR) (Mercury) с точностью  $\pm 0,005$ . Рентгенофазовый анализ (РФА) кристаллических включений проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Inel Equinox-2000 ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54056$

А) в интервале углов  $2\Theta=10-70^\circ$  методом Дебая-Шеррера.

Внешний вид синтезированных стекол представлен на рис. 1.

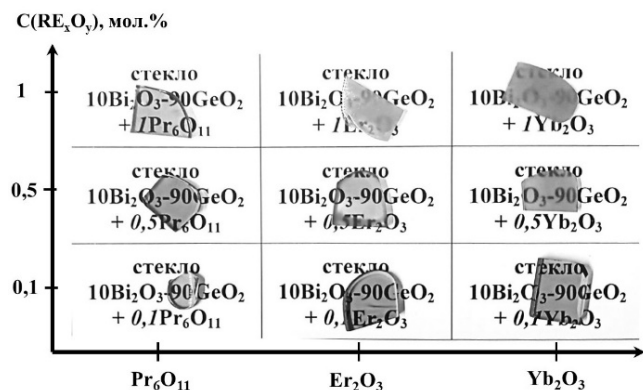


Рис. 1. Внешний вид синтезированных стекол

В полученных образцах преобладает красная окраска, связанная с поглощением висмутовых активных центров (ВАЦ) в области 500 нм [6]. Ионы трехвалентного празеодима осветляют стекла, придавая им желто-зеленую окраску с ростом концентрации лиганда [7]. Ионы эрбия и иттербия не вызывают существенного изменения окраски. Анализ спектров оптического поглощения данных стекол, проведенный нами в [5], показал, что в празеодимовой серии происходит снижение интенсивности поглощения в области 500 нм. В эрбиевой серии стекол, при росте содержания  $Er_2O_3$  наблюдается интенсивное помутнение образцов, которое может быть вызвано формированием кристаллической фазы или дефектами стекла. Аналогичное помутнение наблюдается и в стеклах иттербиевой серии.

При исследовании стекол эрбиевой серии под микроскопом было выявлено, что в образце  $10Bi_2O_3-90GeO_2-1Er_2O_3$  в стеклянной фазе есть кристаллические включения (рис. 2).

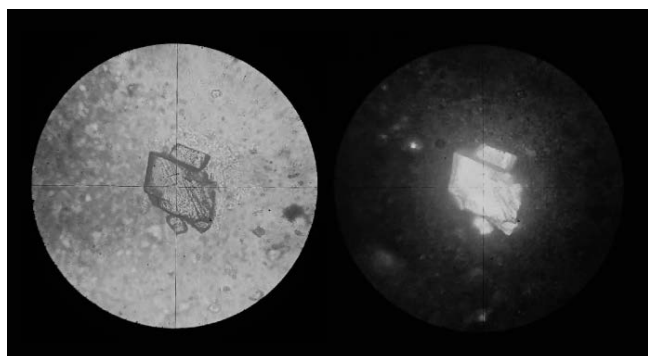


Рис. 2. Полученное в скрещенных поляроидах изображение кристаллитов в образце  $10Bi_2O_3-90GeO_2-1Er_2O_3$  (увеличение  $\times 20$ )

В скрещенных поляроидах наблюдается неполное погасание кристаллитов, следовательно, они не могут принадлежать к кубической сингонии и обладают

менее симметричной структурой. Проведенный РФА показал, что в образце  $10Bi_2O_3-90GeO_2-1Er_2O_3$  присутствуют кристаллические фазы  $\beta-Bi_2O_3$  и  $Er_2Ge_2O_7$ , принадлежащие тетрагональной сингонии. В стекле  $10Bi_2O_3-90GeO_2-1Yb_2O_3$  тоже присутствует тетрагональная кристаллическая фаза ( $Yb_2Ge_2O_7$ ).

Измеренные значения плотности синтезированных стекол приведены на рис. 3.

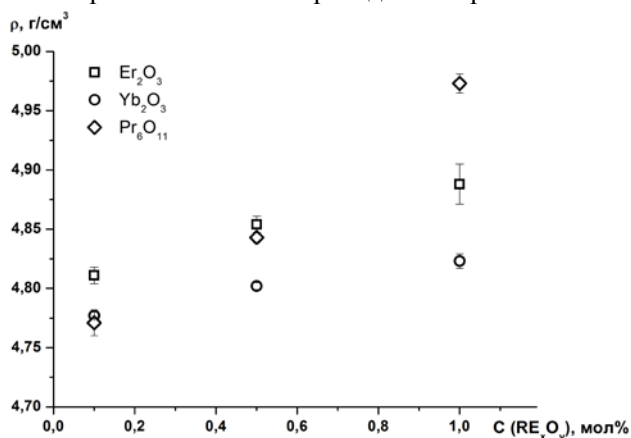


Рис. 3. Плотность синтезированных стекол

Введение оксидов РЗЭ, обладающих высокими значениями плотности ( $\rho(Er_2O_3) = 8,640 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho(Yb_2O_3) = 9,175 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho(Pr_6O_{11}) = 6,5 \text{ г/см}^3$ ) повышает плотность по сравнению с нелегированной стеклянной матрицей  $10Bi_2O_3-90GeO_2$  ( $\rho = 4,42 \text{ г/см}^3$ ) [8]. Зависимость значений плотности от концентрации  $Pr_6O_{11}$  носит линейный характер. В случае  $Er_2O_3$  и  $Yb_2O_3$  ход зависимости плотности от концентрации РЗЭ отклоняется от линейного. Это связано с наличием в стеклах кристаллических фаз  $Er_2Ge_2O_7$  и  $Yb_2Ge_2O_7$ , обладающих меньшими значениями плотности, чем соответствующие оксиды ( $\rho(Er_2Ge_2O_7) = 6,931 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho(Yb_2Ge_2O_7) = 7,185 \text{ г/см}^3$ ).

Измеренные значения показателя преломления синтезированных стекол показаны на рис. 4.

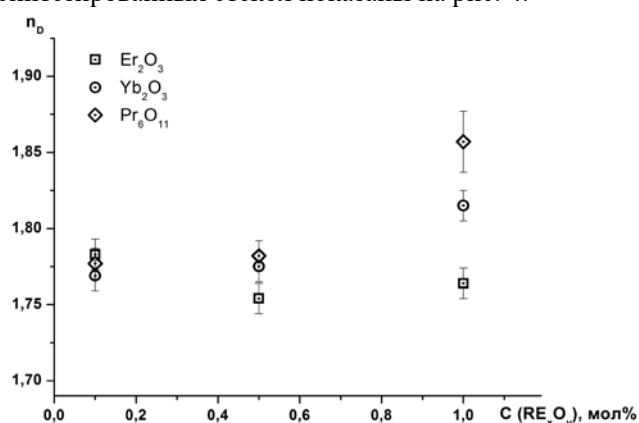


Рис. 4. Показатель преломления синтезированных образцов

Нелегированная стеклянная матрица  $10Bi_2O_3-90GeO_2$  имеет значение  $n_D = 1,761$  [8]. Увеличение значений показателя преломления в результате легирования оксидами РЗЭ хорошо соотносится с



ростом плотности полученных образцов и объясняется высокими значениями показателя преломления чистых оксидов:  $n_D(\text{Er}_2\text{O}_3) = 1,955$ ;  $n_D(\text{Yb}_2\text{O}_3) = 1,917$ ;  $n_D(\text{Pr}_6\text{O}_{11}) = 2$ . Однако, кристаллическая фаза, сформировавшаяся в стеклах эрбиевой и иттербиевой серий, по аналогии с плотностью, приводит к нелинейному ходу зависимости показателя преломления в этих стеклах.

### Заключение

В результате исследования показано влияние ионов РЗЭ на физические свойства висмутгерманатных стекол. Добавление  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  осветляет образцы и обеспечивает линейную зависимость изменения свойств стекол. Для стеклянной матрицы  $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}90\text{GeO}_2$  установлена предельная концентрация  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (0,5 мол.%), при которой начинается процесс кристаллизации стекла.

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

### Список литературы

1. Фирстов С. В. Волоконные световоды, легированные висмутом – новая активная среда для лазеров и усилителей ближнего ИК-диапазона / Фирстов С. В., Алышев С. В., Мелькумов М. А., Рюмкин К. Е., Шубин А. В., Дианов Е. М // Прикладная фотоника. 2014. Т. 139. № 1. С. 6–19.

2. Филипповский Д. В. Спектроскопические свойства легированных висмутом халькогенидных

стекол и простейших галогенидных кристаллов: автореф. дис. канд. физ. мат. наук. Москва, 2014. 28 с.

3. Колобкова Е. М., Степанова И. В., Петрова О. Б. Висмутгерманатные стёкла, легированные d- и f-элементами // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 3(172). С. 89–91.

4. Katayama Y., Tanabe S. Spectroscopy and 1  $\mu\text{m}$  Luminescence by Visible Quantum Cutting in  $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  Codoped Glass // J. Materials. 2010. V. 3. P. 2405–2411.

5. Савенко Л. М., Зимина Ю.И., Степанова И.В. Спектральные характеристики висмутгерманатных стекол, активированных ионами  $\text{Er}^{3+}$ ;  $\text{Yb}^{3+}$ ;  $\text{Pr}^{3+}$  // 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.

6. Winterstein A., Manning S., Ebendorff-Heidepriem H., Wondraczek L. Luminescence from bismuth-germanate glasses and its manipulation through oxidants // Optical materials express. 2012. V. 2. № 10. P. 1320–1328.

7. Харитоновна Е. П., Орлова Е. И., Воронкова В. И. Фазообразование, полиморфизм и электрические свойства кислородпроводящих соединений в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Pr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  // Материалы Всероссийской Научной Конференции с международным участием «III Байкальский Материаловедческий Форум». 2018. Ч. 1. С. 130–132.

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

УДК 628.3

Сейткасымова А.А., Конькова Т.В., Стоянова А.Д.

## ПЕРЕРАБОТКА КРАСНОГО ШЛАМА С ПОЛУЧЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

**Сейткасымова Алия Альбековна**, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

e-mail: seitkassy movaa@gmail.com

**Конькова Татьяна Владимировна**, доктор технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

**Стоянова Алена Дмитриевна**, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

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

*В настоящей работе различными способами переработан красный шлам с целью получения катализатора для окислительных процессов в жидкой фазе. Были определены текстурные характеристики полученных образцов катализатора оксида железа. Была исследована каталитическая активность образцов в реакции окисления моноазокрасителя кармуазина пероксидом водорода в водном растворе. Полученный оксид железа обладает высокой каталитической активностью в процессе Фентона.*

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

## RED MUD TREATMENT IN ORDER TO PRODUCE A CATALYST FOR OXIDATION PROCESSES IN THE LIQUID PHASE

Seitkassy mova A.A., Kon'kova T.V., Stoyanova A.D.

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

*In this work, red mud is processed by various methods in order to obtain a catalyst for oxidation processes in the liquid phase. The textural characteristics of the obtained samples of the iron oxide catalyst were identified. The catalytic activity of the samples in the oxidation reaction of the monoazo dye Azorubine with hydrogen peroxide in an aqueous solution was investigated. The resultant iron oxide has a high catalytic activity in the Fenton process/*

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

Отходы текстильного производства являются одними из основных источников загрязнения сточных вод и не поддаются биологическому разложению. К таким отходам относят красители. Они вызывают значительное загрязнение окружающей среды, поскольку препятствуют проникновению солнечного света в воду, что в свою очередь влияет на фотосинтез растений и рост бактерий [1].

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, являющимся отходом промышленного процесса получения оксида алюминия [2-5]. Процесс переработки красного шлама является трудоемким и выделение из него оксида является актуальной задачей на настоящий момент. К тому же, красный шлам – токсичный отход,

требующий утилизации во избежание загрязнения окружающей среды. Таким образом, целью настоящей работы является переработка красного шлама с получением катализатора для окислительных процессов в жидкой фазе различными способами, и исследование при этом текстурных характеристик и каталитических свойств полученных материалов.

Оксид железа из красного шлама получали методом пересаживания из раствора. 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. В первом случае в качестве осадителя использовали раствор гидроксида аммония, во втором – карбоната аммония. В обоих экспериментах готовили 1 М водные растворы осадителей и приливали их в раствор хлорида железа до pH 8. В результате выпадал осадок гидроксида и карбоната железа коричневого цвета, который высушивали при 80 °С, а затем прокаливали при температуре 500 °С в течение 4 часов. Образец оксида железа в случае использования гидроксида аммония в качестве осадителя имел рыжий цвет после прокаливания. А



осадок оксида железа с карбонатом аммония в качестве осадителя имел черный цвет.

Третий образец – красный шлам прокаливали при 500 °С в течение 4 часов без какой-либо предварительной обработки.

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

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 18,3 мг/л, содержание катализатора – 2 г/л, количество пероксида водорода с концентрацией 3 мас.% было трехкратным 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. 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 1-3 данные свидетельствуют, что красный шлам и оксид железа, полученный различными способами, обладают нанопористой структурой, причем преобладают преимущественно мезопоры.

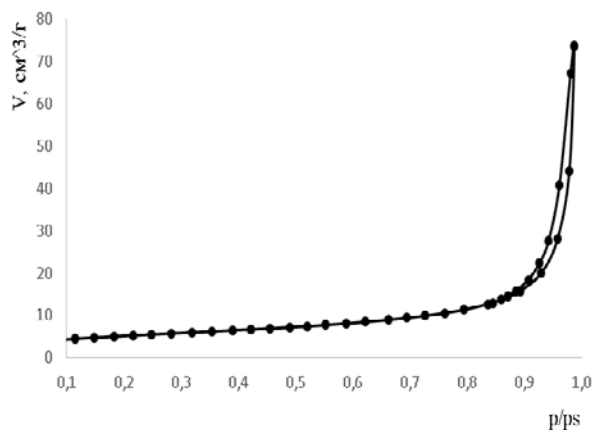


Рис. 1. Изотерма адсорбции-десорбции азота при 77 К на красном шламе

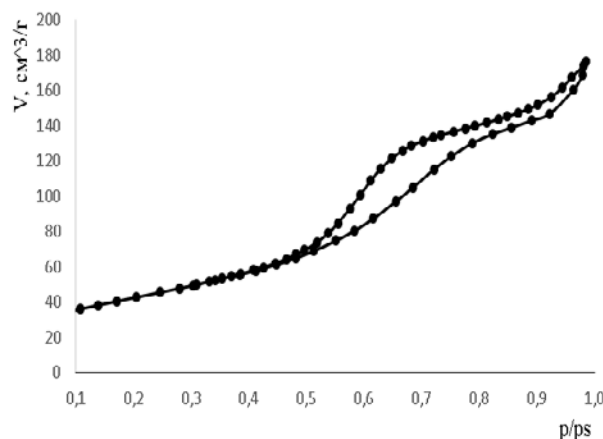


Рис. 2. Изотерма адсорбции-десорбции азота при 77 К на оксиде железа (осадитель –  $\text{NH}_4\text{OH}$ )

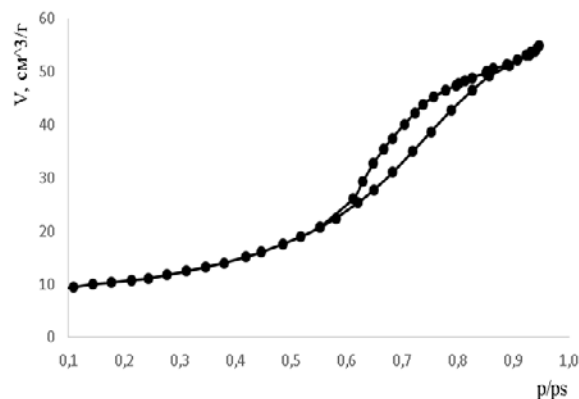


Рис. 3. Изотерма адсорбции-десорбции азота при 77 К на оксиде железа (осадитель –  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ )

Таблица 1. Текстурные характеристика катализаторов

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{ме}$ , нм
Красный шлам	18,0	0,114	3,65
Оксид железа (осадитель – $\text{NH}_4\text{OH}$ )	154,8	0,273	5,07
Оксид железа (осадитель – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ )	37,2	0,085	3,36

Результаты свидетельствуют, что очистка раствора от красителя происходит в случае применения в качестве катализатора оксида железа, полученного из красного шлама, как при использовании в качестве осадителя гидроксида аммония, так и карбоната аммония (таблица 2). Однако, каталитическая активность последнего больше, и окислительная деструкция кармуазина протекает значительно быстрее при использовании данного катализатора. Неактивированный красный шлам не подходит для использования в процессе Фентона ввиду отсутствия каталитической или адсорбционной активности.

Стабильность систем в отношении вымывания активного компонента в раствор была на высоком уровне. Концентрация ионов железа в водной фазе после реакции окисления красителя во всех случаях не превысила нормы ПДК.

Таблица 2. Адсорбционные и каталитические свойства катализаторов

Образец	Степень очистки раствора, %	Концентрация ионов железа в растворе, мг/л
Красный шлам	5	0,18
Оксид железа (осадитель – $\text{NH}_4\text{OH}$ )	90	0,13
Оксид железа (осадитель – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ )	99	0,12

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, оксид железа, полученный из красного шлама, проявляет высокую каталитическую активность в результате уменьшения количества примесей, в отличие от неактивированного красного

шлама. Более того, варьируя условия переработки красного шлама, то есть используя различные осадители, удалось установить, что оптимальным вариантом является применение карбоната аммония. Каталитическая активность в этом случае достигает 99 %, при том что удельная площадь поверхности имеет небольшое значение и практически сопоставима с площадью поверхности неактивированного красного шлама.

#### Список литературы

1. Babu A.N., Reddy D.S., Sharma P., Kumar G.S., Ravindhranath K., Mohan G.K. Removal of hazardous indigo carmine dye from waste water using treated red mud // Materials Today: Proceedings. 2019. V. 17. P. 198-208.
2. Thakare S.R., Thakare J., Kosankar P.T., Pal M.R. A chief, industrial waste, Activated Red Mud for subtraction of Methylene blue dye from environment //Materials Today: Proceedings. 2020. V. 29. P. 822-827.
3. Joseph C.G., Taufiq-Yap Y.H., Krishnan V., Puma G.L. Application of modified red mud in environmentally-benign applications: A review paper //Environ. Eng. Res. 2020. V. 25. №. 6. P. 795-806.
4. Das B., Mohanty K. A review on advances in sustainable energy production through various catalytic processes by using catalysts derived from waste red mud //Renewable Energy. 2019. V. 143. P. 1791-1811.
5. Ratnamala G.M., Shetty K.V., Srinikethan G. Removal of remazol brilliant blue dye from dye-contaminated water by adsorption using red mud: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies //Water, Air, & Soil Pollution. 2012. V. 223. №. 9. P. 6187-6199.

УДК 669.054.8

Семенов А.Ф., Синкина К.А., Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Конькова Т.В., Кушнерев А.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНОГО ШЛАМА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

**Семенов Артем Федорович**, аспирант 2-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; e-mail: artem\_semenov2012@mail.ru

**Синкина Ксения Андреевна**, студентка 4-го курса бакалавриата кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

**Либерман Елена Юрьевна**, к.х.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

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

*Красный шлам – отход, образующийся при переработке бокситов по процессу Байера, утилизация которого является актуальной проблемой. В данной работе были проведены исследования способов переработки красного шлама для дальнейшего использования в качестве катализатора окисления монооксида углерода. Активацию проводили с использованием разбавленной и концентрированной соляной и азотной кислот.*

**Ключевые слова:** красный шлам, отход, переработка, рециклинг, каталитическое окисление, монооксид углерода.

## INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF RED MUD PROCESSING PRODUCTS IN THE CO OXIDATION REACTION

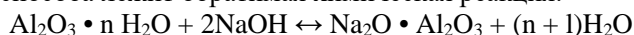
Semenov A.F., Sinkina K.A., Liberman E.Yu., Kleusov B.S., Kon'kova T.V., Kushnerev A.A.

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

*Red mud is a waste generated during the processing of bauxite by the Bayer process, the disposal of which is an urgent problem. In this work, research was carried out on methods for processing red mud for further use as a catalyst for the oxidation of carbon monoxide. Activation was performed using dilute and concentrated hydrochloric and nitric acids.*

**Keywords:** red mud, waste, recycling, conversion, catalytic oxidation, carbon monoxide.

Красный шлам представляет собой отход, образующийся при производстве глинозема из бокситов по методу Байера [1]. Суть способа Байера основана на выщелачивании, цель которого растворить содержащийся в боксите оксид алюминия  $Al_2O_3$ , избежав перевода в раствор остальных составляющих боксита ( $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  и др.). В основе способа лежит обратимая химическая реакция:



При этом количество отходов в виде красных шламов может в 2 раза превышать массу полученного глинозема [2]. Ежегодно в мире производится около 90 миллионов тонн красного шлама, что привело к накоплению более 4,6 млрд. т. токсичных отвалов [3]. Вследствие высокой щелочности (рН 10-12,5), а также содержания большого количества оксидов железа и других токсичных микроэлементов красный шлам представляет собой большую экологическую угрозу, заключающуюся в загрязнении почвы, грунтовых и поверхностных вод. Кроме того шламохранилища красного шлама занимают огромные площади земли, а высушенный на воздухе отход приводит к загрязнению атмосферы шламовой пылью [4].

На протяжении многих лет проводятся обширные научные исследования, направленные на разработку экономически целесообразных процессов утилизации красного шлама. В частности, есть работы, посвященные использованию красного шлама в качестве катализатора, коагулянта и флокулянта, адсорбента, а также в строительной отрасли. Однако

рециклингу подвергается лишь 10% красного шлама. В связи с этим актуальна разработка новых способов утилизации красного шлама с использованием инновационных технологий.

Красный шлам представляет собой механическую смесь оксидов металлов, 30-60% которых составляет  $Fe_2O_3$ . Также присутствуют  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и следы  $V_2O_5$ . Для красного шлама характерна высокая удельная поверхность, стойкость к спеканию, устойчивость к отравлению. Учитывая большой объем образования красного шлама, было рассмотрено множество вариантов использования этого отхода в качестве катализатора. Было проведено множество исследований по использованию красного шлама в качестве катализатора разложения метана, сжигания метана, окисления летучих органических соединений, восстановления диоксида серы, восстановления оксида азота и др. Авторами [5,6] проведено окисление СО на красном шламе и установлено, что наличие гидроксильной группы оксида железа приводит к более высокой активности.

В данной работе были проведены исследования каталитической активности в интервале рабочих температур 150-650 °С как исходного красного шлама, так и модифицированного. Активацию красного шлама проводили с использованием разбавленных и концентрированных соляной и азотной кислот.

Объектом исследования являлся красный шлам Богословского алюминиевого завода. Фазовый состав

исходного красного шлама был исследован с помощью рентгенофазового анализа с использованием порошкового дифрактометра Bruker D8 Advance с монохроматическим  $\text{CuK}\alpha$  излучением. Идентификация фаз была произведена с помощью программного обеспечения дифрактометра TOPAS.

Рентгенограмма исходного красного шлама представлена на рис.1. Из нее видно, что основными составными фазами являются гематит (H), катоит (K) и канкринит (C), алюминат и карбонат кальция (G, A).

Химический состав отхода представлен в таблице 1. Исследуемые образцы красного шламасодержат более 49% оксида железа, более 12% оксида алюминия и около 5% оксида титана в виде перовскита. Наличие большого количества оксида железа позволяет рассматривать красный шлам в качестве сырья для переработки в катализаторы окисления CO.

Таблица 1. Химический состав красного шлама Богословского алюминиевого завода

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	S	Sc
49,81	8,71	12,77	4,67	9,26	0,65	0,26	3,30	0,85	0,48	0,014

Методика переработки красного шлама с использованием разбавленной соляной кислоты заключалась в следующем: к 10 г предварительно измельченного до 0,2 мм и высушенного при 110 °C в течение 4-х часов красного шлама добавляли 190 мл дистиллированной воды и 20 мл соляной кислоты. Систему выдерживали при постоянном перемешивании при 80 °C в течение 2-х часов. Далее образец осаждали по каплям водным раствором аммиака до pH 10-11, Затем осадок фильтровали и промывали теплой водой для удаления хлорид ионов. Далее осадок сушили при 100 °C в течение 24-х часов и прокаливали в муфельной печи при 550 °C в течение 2-х часов. Для активирования шлама разбавленной азотной кислотой использовали 30%  $\text{HNO}_3$ .

Переработка красного шлама с помощью концентрированных кислот состояло из тех же этапов, что и с использованием разбавленных кислот.

Также, для сравнения каталитической активности, использовали необработанный красный шлам, предварительно высушенный при 110 °C в течение 4-х часов и прокаленный при 550 °C в течение 2-х часов.

Изучение каталитической активности переработанного красного шлама осуществляли на газовом хроматографе Chrom-5 проточным методом. Для этой цели в кварцевый реактор помещали 0,3 г исследуемого катализатора, а также кварцевое стекло с целью увеличения контакта фаз и предотвращения уноса частиц катализатора. Далее реактор помещали в печь электрического сопротивления и присоединяли к установке. Анализ проводится на модельной

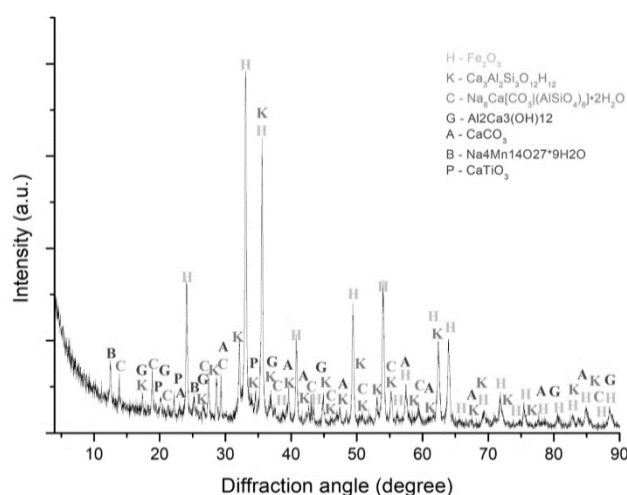


Рис. 1. Рентгенограмма красного шлама Богословского алюминиевого завода.

газовой смеси состава 10%  $\text{O}_2$  + 1%  $\text{CO}$  +  $\text{N}_2$  при скорости потока 60 мл/мин, в температурном интервале 150-650 °C.

Результаты исследования каталитической активности представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что переработка красного шлама кислотами оказывает положительное влияние на каталитическую активность красного шлама в реакции окисления монооксида углерода. При этом наибольшая степень превращения достигается при использовании соляной кислоты (рис. 2(б)) и составляет более 80%. Низкая конверсия CO на образцах, переработанных азотной кислотой (рис. 2(а)), вполне возможно объясняется большим содержанием неактивных примесей в виде оксидов кремния, кальция и натрия, а также большого количества перешедших в фильтрат активных оксидов железа и алюминия.

Сравнительный анализ каталитической активности полученного материала представлен в таблице 2. Из таблицы видно, что 50% конверсия монооксида углерода достигается на красном шламе, переработанным разбавленной и концентрированной соляной кислотой, а также разбавленной азотной кислотой. При этом температура процесса выше 530 °C. Также, следует отметить, что наибольшую активность в данном температурном интервале показал образец, полученный путем активации соляной кислотой. У данных образцов 80% степень превращения достигается при температуре выше 635 °C.

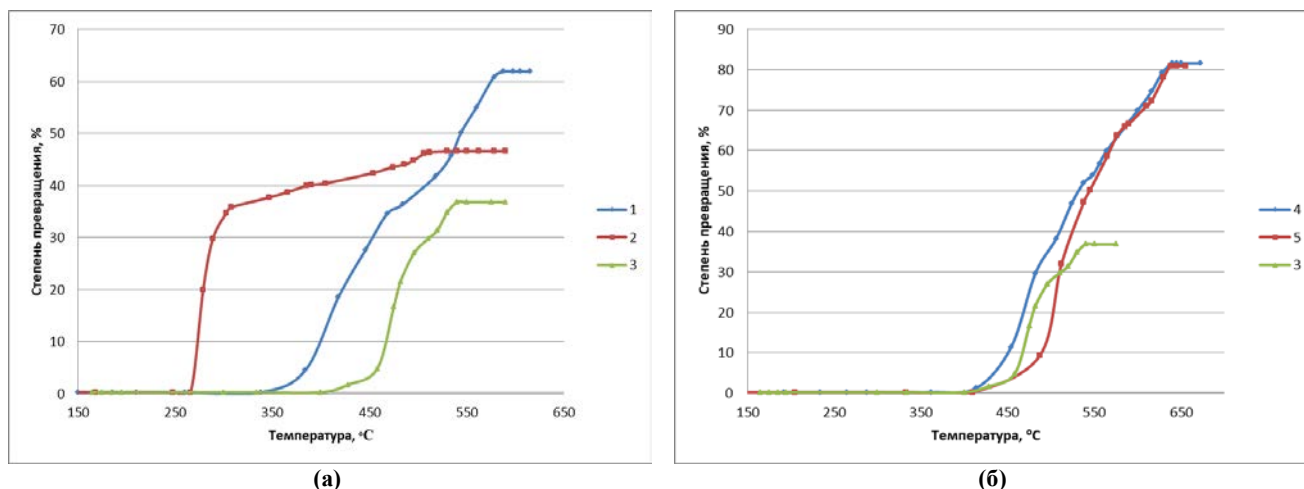


Рис. 2 Результаты хроматографического исследования активированных образцов  
 (а): 1 – красный шлам+HNO<sub>3</sub>(разбав.), 2 – красный шлам+HNO<sub>3</sub>(конц.), 3 – красный шлам (неактивированный);  
 (б): 4 – красный шлам+HCl<sub>разбав.</sub>, 5 – красный шлам+HCl<sub>конц.</sub>

Таблица 2. Степень превращения СО на активированном красном шламе.

Красный шлам	Температура, °С		
	10%	50%	80%
HNO <sub>3</sub> (разбав.)	398	545	-
HNO <sub>3</sub> (конц.)	273	-	-
HCl(разбав.)	450	530	638
HCl(конц.)	490	545	635
Красный шлам (неактивированный)	468	-	-

С целью определения количества перешедших в фильтрат железа и алюминия после переработки красного шлама разбавленной и концентрированной азотными кислотами была проведена атомно-абсорбционная спектрометрия с пламенной атомизацией. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Элементный состав фильтрата, образовавшегося после активирования красного шлама азотной кислотой

HNO <sub>3</sub>	Fe, мг/л	Al, мг/л
разбав.	240,53	172,67
конц.	184,37	144,76

В заключение следует отметить, что переработка красного шлама кислотами с целью увеличения каталитической активности является перспективной. В результате исследования было установлено, что наибольшую активность проявляет материал, активированный как разбавленной, так и концентрированной соляной кислотой, что связано с диспергирование растворенных оксидов металлов в виде гидроксидов, а также значительное снижение содержания Na<sub>2</sub>O и CaO и увеличения количества Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Список литературы

- Sidrak Y.L. Dynamic simulation and control of the bayer process. A review // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. Т. 40, № 4. С. 1146–1156.
- Kumar S., Kumar R., Bandopadhyay A. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries // Resour. Conserv. Recycl. 2006. Т. 48, № 4. С. 301–314.
- Xue S. guo и др. Industrial wastes applications for alkalinity regulation in bauxite residue: A comprehensive review // J. Cent. South Univ. 2019. Т. 26, № 2. С. 268–288.
- Li C. и др. The recycle of red mud as excellent SCR catalyst for removal of NOX // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2017. Т. 7, № 84. С. 53622–53630.
- Lin H.Y., Chen Y.W., Wang W.J. Preparation of nanosized iron oxide and its application in low temperature CO oxidation // J. Nanoparticle Res. 2005. Т. 7, № 2–3. С. 249–263.
- Li P. и др. The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles. 2003. Т. 43. С. 151–162.

УДК 666.11.01.113.2:543.421/.424

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

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДА НАТРИЯ НА СВОЙСТВА ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ И ЦЕРИЕМ**

Серкина Ксения Сергеевна – студентка 2 курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов, serkina24@gmail.com;

Трофимова Анастасия Александровна – 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

*Натрий-германатные стекла обладают широким диапазоном пропускания, подходящим для создания лазеров с перестраиваемой частотой излучения в ближнем инфракрасном диапазоне. В качестве иона-активатора в лазерных средах может быть использован висмут, который образует активные центры с уникальной широкополосной люминесценцией в области 1100–1500 нм. Введение в состав стекла оксида церия влияет на свойства висмутовых центров. В данной работе проанализировано влияние модифицирования натрием на некоторые свойства висмутгерманатных стекол, легированных церием.**Ключевые слова: оксид висмута, оксид церия, оксид натрия, висмутгерманатные стекла***INFLUENCE OF SODIUM OXIDE ON THE PROPERTIES OF GERMANATE GLASSES DOPED WITH BISMUTH AND CERIUM**

Serkina K.S., Trofimova A.A., Stepanova I.V.

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

*Sodium-germanate glasses have a wide transmission range, suitable for create lasers with tunable radiation frequency in the near infrared range. Bismuth, which forms active centers with unique broadband luminescence in the 1100–1500 nm region, can be used as an activator ion in laser materials. The additive of cerium oxide into the glass affects the properties of bismuth centers. This research analyzes the effect of sodium modification on some properties of cerium-doped bismuthgermanate glasses.**Keywords: bismuth oxide, cerium oxide, sodium oxide, bismuthgermanate glasses***Введение**

Стекла, легированные висмутом, являются перспективной активной средой для перестраиваемых в ближнем ИК-диапазоне длин волн лазеров [1]. Висмутные активные центры (ВАЦ), в составе которых висмут находится в низких степенях окисления [2, 3], являются источником люминесценции в этих стеклах. На количество ВАЦ оказывает влияние добавка ионов-окислителей [4], в частности, в качестве эффективного окислителя используется церий, который находится в стеклах в виде  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$  [5]. Для эффективного создания ВАЦ необходимо введение в стекло малого количества оксида висмута во избежание концентрационного тушения люминесценции или формирования побочных активных центров. Проведенные нами предварительные эксперименты показали, что германатные стекла с малым содержанием оксида висмута и церия имеют плохое качество, которое потенциально можно повысить путем модифицирования стекол. В качестве модификатора был выбран оксид натрия, широко применяющийся в технологии оптических стекол [6]. Целью данной работы является исследование влияния модифицирования натрием на свойства висмутгерманатных церийсодержащих стекол.

**Экспериментальная часть**

Был проведен синтез стекол в системе  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (90-x)\text{GeO}_2 - 10\text{Na}_2\text{O} - y\text{CeO}_2$ , с общим содержанием оксида висмута  $x = 0,1; 0,5; 1$  мол.% и оксида церия  $y$

$= 0; 0,01; 0,1$  мол.%.  $\text{CeO}_2$  вводили свыше 100% основного состава. В качестве исходных компонентов использовали порошки оксида висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), оксида германия ( $\text{GeO}_2$ ), карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и оксида церия ( $\text{CeO}_2$ ) марки ос.ч. Для германатных стекол без добавления оксида натрия минимальной является температура синтеза около 1200 °С [7]. Добавление  $\text{Na}_2\text{O}$  в количестве 8–12 мол.% снижает вязкость расплава и температуру синтеза за счет формирования эвтектического равновесия в данной области концентраций  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  [8]. Синтез проводили при температуре 1100 °С в течение 30 минут на воздухе с последующим отливом расплава на металлическую подложку комнатной температуры. При данной температуре синтеза карбонат натрия разлагается на оксид натрия и углекислый газ, выделение пузырьков которого способствует дополнительному перемешиванию расплава. Готовые стекла отжигали при температуре 350 °С для снятия термических напряжений. Плотность образцов измеряли гидростатическим методом на весах марки M-ER 123ACF (JR) со специальной оснасткой с точностью до 0,005 г/см<sup>3</sup>. В качестве жидкости для погружения использовалась бидистиллированная вода. Измерение показателя преломления  $n_D$  проводили на микроскопе МИН-8 иммерсионным методом (методом Бекке) с точностью до 0,002. Спектры поглощения стекол снимали с плоскопараллельных отполированных пластин толщиной 1–2 мм на спектрофотометре

UNICO 2800 (UV/VIS) в диапазоне длин волн 190–1100 нм.

Синтезированные натрий-германатные стекла с малым содержанием оксида висмута и церия имеют хорошее качество, являются прозрачными и визуально не имеют окраски. Значения плотностей (рис. 1), и показателей преломления (рис. 2) возрастают линейно с увеличением содержания оксида висмута. Полученные значения соотносятся с литературными данными [9–12]. В совокупности добавление оксида висмута и церия увеличивает значения показателей преломления. Однако, добавление оксида натрия в целом снижает значения и плотности, и показателя преломления, по сравнению со стеклами без модификатора [6].

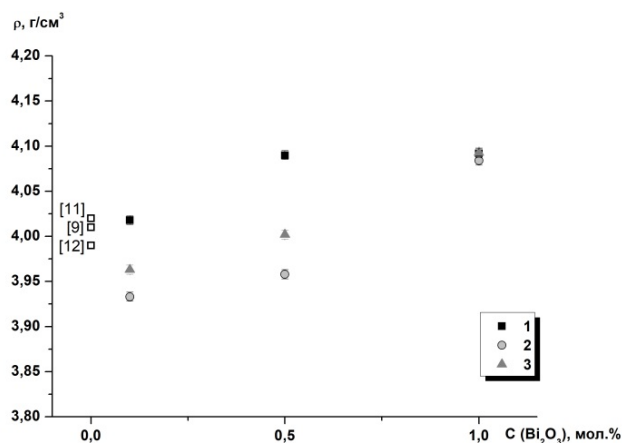


Рис.1. Значения плотностей синтезированных стекол, содержащих  $\text{CeO}_2$ : 1 – 0 мол.%; 2 – 0,01 мол.%; 3 – 0,1 мол.% (числа в квадратных скобках соответствуют порядковым номерам источников из списка литературы)

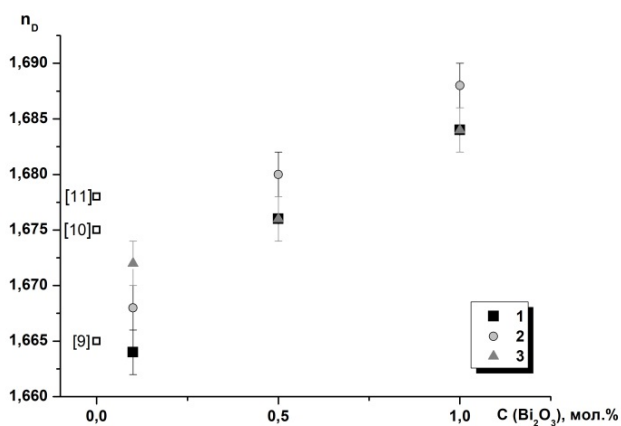


Рис.2. Значения показателей преломления синтезированных стекол, содержащих  $\text{CeO}_2$ : 1 – 0 мол.%; 2 – 0,01 мол.%; 3 – 0,1 мол.% (числа в квадратных скобках соответствуют порядковым номерам источников из списка литературы)

На спектрах оптического поглощения стекол отсутствуют полосы поглощения в исследованном диапазоне, в том числе не наблюдается характерное для висмутовых центров плечо поглощения в области 500 нм (рис. 3).

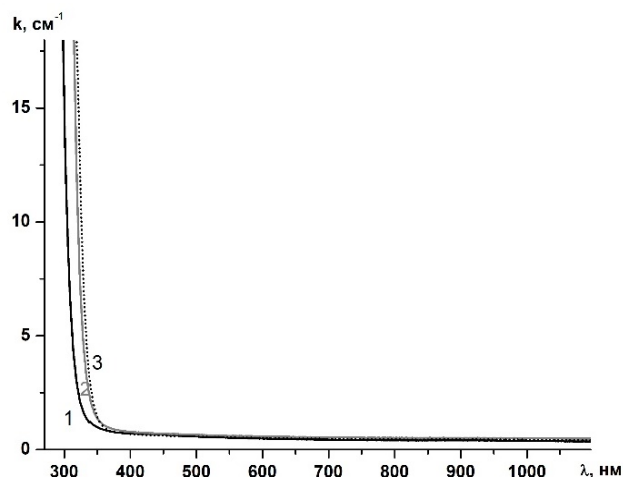


Рис.3. Спектры поглощения натрий-германатных стекол без добавления  $\text{CeO}_2$  с различным содержанием  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : 1 – 0,1 мол.%; 2 – 0,5 мол.%; 3 – 1 мол.%

На спектрах видно, что изменение количества оксида висмута практически не влияет на смещение коротковолнового края поглощения, тогда как рост содержания оксида церия сильно смещает коротковолновый край поглощения в длинноволновую область (рис. 4).

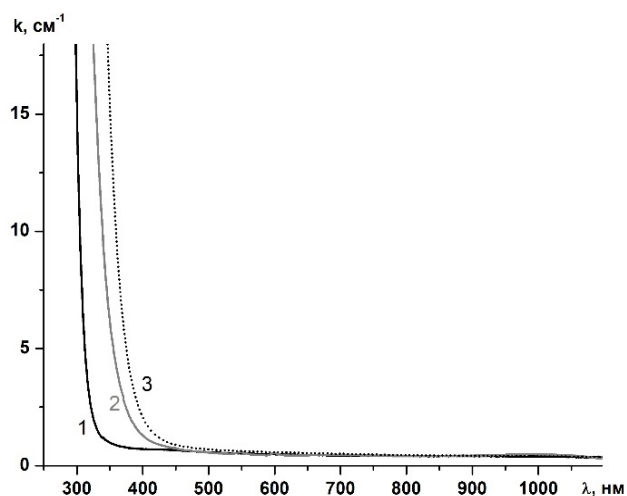


Рис.4. Спектры поглощения натрий-германатных стекол, легированных 0,1 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с различным содержанием  $\text{CeO}_2$ : 1 – 0 мол.%; 2 – 0,01 мол.%; 3 – 0,1 мол.%

### Заключение

Проанализировав полученные данные можно сказать, что модифицирование оксидом натрия германатных стекол с малым содержанием оксида висмута и церия повышает качество стекол, снижает значения плотности и показателя преломления стекол. Добавление натрия также существенно влияет на спектральные характеристики стекол, снижая поглощение в диапазоне 300–1100 нм. Отсутствие плеча поглощения в области 500 нм в натрий-германатных стеклах может говорить о крайне малом количестве в них висмутовых активных центров.



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

### Список литературы

1. Пыненков А. А. ИК люминесценция в легированных висмутом германатных стеклах и волоконных световодах // Квантовая электроника. 2013. 43 № 2. С. 174–176.
2. Dianov E. M. Nature of Bi-related near IR active centers in glasses: state of the art and first reliable results // Laser Physics Letters. 2015. Vol. 12. № 9. P. 51–56.
3. Sokolov V. O. The origin of near-IR luminescence in bismuth-doped silica and germania glasses free of other dopants: First-principle study / Sokolov V. O., Plotnichenko V. G // Optical Materials. 2014. Vol. 5. № 1. P. 163–168.
4. Серкина К. С. Синтез и спектральные свойства стекол в системе оксид висмута - оксид германия - оксид церия / Серкина К. С., Савенко Л. М., Степанова И. В., Петрова О. Б. // Стекло и керамика. 2021. № 4. С. 16–19.
5. Winterstein A. Luminescence from bismuth-germanate glasses and its manipulation through oxidants / Winterstein A., Manning S., Ebendorff-Heidepriem H. // Optical Materials. 2012. Vol. 2. № 10. P. 1320–1328.
6. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла: Пер. с англ. Е. Ф. Медведева. – М.: Мир, 2006. – 288 С.
7. Ефимов А.И. Свойства неорганических соединений. – Л. Химия, 1983. – 392 С.
8. Shornikov S. I. Thermodynamic properties of the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  melts // Experiment in Geosciences. 2014. Vol. 20. № 1. P. 51–53.
9. Ефимов А.М. Зависимость показателя преломления и диэлектрической проницаемости от состава стекол в силикатных, боратных и германатных системах с оксидами элементов  $A^I-A^{II}$  подгрупп / Ефимов А.М., Мазурина Е.К., Харьюзов В.А., Проскуряков М.В. // Физика и химия стекла. 1976. №. 2. С. 151–156.
10. Murthy M.K. Some physical properties of alkali germanate glasses / Murthy M.K., Ip J. // Nature. 1964. Vol. 201. No. 4916. P. 285–286.
11. Mito T. Refractive index and its dispersion of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  glasses / Mito T., Takebe H., Morinaga K. // Journal of the Ceramic Society of Japan. 1995. Vol. 103. No. 9. P. 886–890.
12. Kiczanski T.J. A study of selected physical properties of alkali germanate glasses over wide ranges of composition / Kiczanski T.J., Ma Ch., Hammarsten E., Wilkerson D., Aatigato M., Feller S. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2000. Vol. 272. P. 57–66.

УДК 628.161.2

Сибирякова И.Б., Костанов И.М., Почиталкина И.А.

## ПОЛУЧЕНИЕ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫМ СПОСОБОМ ИЗ НИЗКОКАЧЕСТВЕННЫХ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

**Сибирякова Ирина Борисовна**, магистр факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Костанов Илья Максимович**, магистр факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов 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; pochitalkina@list.ru  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, 9

*На основании сравнения методов получения монокальцийфосфата обоснован солянофосфорнокислотный способ разложения низкокачественных фосфоритов с применением рециркуляционной технологии. Показаны достоинства, недостатки и перспективность рассматриваемого метода. В лабораторных условиях получен и проанализирован монокальцийфосфат, а также маточный раствор на содержание основных компонентов и примесей.*

**Ключевые слова:** фосфатное сырье, монокальцийфосфат, разложение, рециркуляционный раствор.

## GETTING $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ RECIRCULATING METHOD OF LOW-QUALITY NATURAL PHOSPHATES

Sibiryakova I.B., Kostanov I.M., Pochitalkina I.A.

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

*Based on the comparison of methods for the production of monocalcium phosphate, a hydrochloric phosphoric acid method for the decomposition of low-quality phosphorites using recirculation technology is justified. The advantages, disadvantages and prospects of the considered method are shown. In the laboratory, monocalcium phosphate and the mother liquor were obtained and analyzed for the content of the main components and impurities.*

**Keywords:** phosphorite, monocalcium phosphate, decomposition, recirculation solution.

Интенсивная эксплуатация месторождений апатита Кольского полуострова и их истощение; монополярная политика производителей сырья; постоянный рост цен и удаленность месторождений от перерабатывающих предприятий ставит на грань закрытия действующие производства в центральной части нашей страны.

Имеющиеся промышленно значимые запасы фосфоритных месторождений могли бы отчасти решить проблему региональных предприятий, выпускающих фосфорсодержащие удобрения при наличии эффективной технологии переработки нестандартных видов локально расположенного сырья.

Основным базисом получения минеральных фосфорсодержащих удобрений является кислотная переработка фосфатов. Основные кислоты, используемые в этом процессе: серная, фосфорная и азотная. В промышленности производство фосфатов кальция протекает с использованием фосфатного сырья с фосфорной кислотой.

Этот процесс относится к сложным реакциям и сопровождается кристаллизацией продуктов взаимодействия. Природные фосфаты и экстракционная фосфорная кислота содержат большое количество примесей, которые влияют на состояние водно-солевых систем, а также на скорость и полноту разложения фосфатов.

Это обуславливает сложность процесса. Дополнительные трудности создает сырье низкокачественного состава.

Самым дешевым фосфорным удобрением, полученным путем кислотной переработки фосфорита, является монокальцийфосфат, существуют различные схемы его получения:

1. Камерный способ. Фосфоритный концентрат смешивается с концентрированной фосфорной кислотой. Образующаяся пульпа поступает в цилиндрическую камеру непрерывного действия, где происходит вызревание массы. Вызревший камерный продукт после дозревания на складе, нейтрализуют, гранулируют и высушивают.

2. При поточном или бескамерном способе процесс протекает без складской дообработки, что позволяет исключить упаривание экстракционной фосфорной кислоты. Поточным методом получают сразу гранулированный продукт.

3. Известен так же камерно-поточный способ, когда камерный суперфосфат, полученный из легкоразлагаемой фосфоритной муки, без дообработки передается на грануляцию и сушку.

Для получения  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  представляется целесообразным использование фосфоритов с содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  от 15 до 23%.

Преимущество фосфоритов, ввиду их осадочного генезиса, заключается в их высокой реакционной способности и мезопористой структуре ( $d_{\text{пор}}$  составляет 4–100 нм).

По результатам кинетического эксперимента, на примере брянского фосфорита, 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.

Исходным сырьем являлся Вятско-Камский фосфорит. С помощью ситового анализа он был поделен на фракции, каждая из которых была

исследована на содержание в ней примесей. Так как больших отличий по фракциям не было обнаружено, полученные данные были усреднены и представлены в таблице 1.

При использовании смеси фосфорной кислоты и хлорида кальция для разложения природного фосфата с размером частиц 0,315-1,0 мм и рециркуляционной технологии (рис. 1) получается сравнительно дешевый продукт сельскохозяйственного назначения [1].

Таблица 1. Усредненное содержание анализируемых компонентов.

	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>	Прочие примеси
Содержание компонентов, %	23,8	5,4	2,9	34,9	0,45	3,4	10	19,2

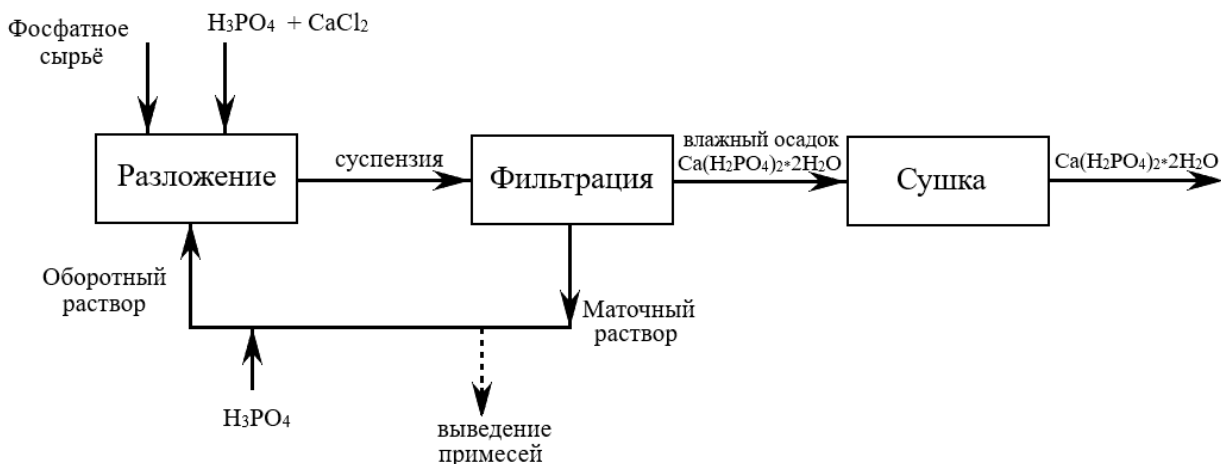


Рис. 1 – Схема процесса получения Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> рециркуляционным способом.

В результате возникающего динамического равновесия образуется HCl, разлагающая активность которой выше, чем H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, поскольку  $K_d(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,52 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_d(\text{HCl}) = 1 \cdot 10^7$  [6].

Учитывая высокую реакционную способность полученной смеси, сравнительно низкую стоимость HCl по сравнению с иными, используемыми в данном процессе, кислотами, а также хлорид кальция, который 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. 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.

2. Анализ процесса накопления примесей Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> 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.

3. Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Киселев В.Г., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б. // Химическая промышленность сегодня. 2012, №4. С. 5–8.

4. 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.

5. Шмелева, А. А. Определение состава бедного фосфатного сырья / А. А. Шмелева, И. Б. Сибирякова, И. М. Костанов // Проблемы развития технического потенциала и направления его повышения : сборник статей по итогам Международной научно-практической конференции, Омск, 09 января 2021 года. – Стерлитамак: Общество с ограниченной ответственностью "Агентство международных исследований", 2021. – С. 86-89.

6. Справочные таблицы по общей и неорганической химии / Учебное пособие. Новосибирск: Новосибирский гос. ун-т. Новосибирск, 2008 20 с

УДК 544.421.42:536.755

Симакина Е.А., Либерман Е.Ю., Ревина А.А., Румянцева Т.Б., Кушнерева О.О.

## НАНОДИСПЕРСНЫЙ КАТАЛИЗАТОР Ag/CeO<sub>2</sub> ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ОТ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

**Симакина Екатерина Александровна**, аспирант кафедры ТНВ и ЭП, e-mail: [katerinasimakina@mail.ru](mailto:katerinasimakina@mail.ru);

**Либерман Елена Юрьевна**, к.х.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП.

**Ревина Александра Анатольевна**, д.х.н., профессор кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии.

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

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

**Румянцева Татьяна Борисовна**, н.с. лаборатории поверхностных явлений в полимерных системах.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

119071, Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп. 4

**Кушнерева Оксана Олеговна**, заслуженный учитель РФ

Средняя школа № 1 им. Ю.А. Гагарина, Смоленская область, г. Гагарин, ул. Ленина, 14, Россия

*Получены нанесенные катализаторы на основе нанокристаллического CeO<sub>2</sub>. В качестве активного компонента взяты частицы нанодисперсного серебра, полученные различными способами. Проведен сравнительный анализ полученных материалов в зависимости от метода получения частиц серебра. Исследован элементный состав материалов, изучены приповерхностный слой, морфология материалов, и измерена каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода в газовой смеси.*

**Ключевые слова:** диоксид церия, нанесенные катализаторы, наночастицы серебра, окисление монооксида углерода.

## Ag / CeO<sub>2</sub> NANODISPERSE CATALYST FOR DECONTAMINATION OF GAS MIXTURES FROM CARBON MONOXIDE

Simakina E.A.\*, Liberman E.Yu, Revina A.A.

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

Roumyantseva Tatiana Borisovna

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Kushnerova Oksana Olegovna

Honored Teacher of the Russian Federation Secondary School No. 1 named after Yu.A. Gagarin, Smolensk region, Gagarin, Russia

*Supported catalysts based on nanocrystalline CeO<sub>2</sub> have been obtained. Silver nanoparticles obtained by various methods were taken as an active component. A comparative analysis of the obtained materials is carried out depending on the method of obtaining of the silver particles. The dispersed properties of materials were studied, the near-surface layer, the morphology of the materials were studied, and the catalytic activity in the reaction of detoxification of carbon monoxide was measured.*

**Key words:** cerium dioxide, supported catalysts, silver nanoparticles, detoxification of carbon monoxide.

Диоксид церия на сегодняшний день является одним из наиболее интересных объектов исследования для применения в области экологического катализа, в частности создание на его основе высокоэффективных катализаторов окисления монооксида углерода для обезвреживания газовых смесей. Диоксид церия обладает рядом уникальных свойств для применения его в качестве носителя для наноконпозиционных материалов состава Me/CeO<sub>2</sub>, где Me – наночастицы металлов. Известно, что наночастицы серебра проявляют высокую каталитическую активность в процессе окисления монооксида углерода [1], создание композиций Ag/CeO<sub>2</sub> открывает возможность получения высокоэффективных катализаторов с взаимодействием металл- носитель.

Нанокристаллический диоксид церия синтезировали методом осаждения. К исходному раствору Ce(NO<sub>3</sub>), концентрация которого составляла 0,25 М, при постоянном перемешивании добавляли 2

М раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до достижения pH = 6–7. Полученный осадок выдерживали под слоем маточного раствора в течение 30–40 мин. После фильтрации, полученный осадок сушили при температуре 100°C, затем прокаливали в атмосфере воздуха при температуре 550°C в течение 2 ч. Удельная поверхность образца составляет 98 м<sup>2</sup>/г.

Нанесение частиц Ag на поверхность CeO<sub>2</sub> проводили методом пропитки по влагеомкости. При этом были использованы: водный раствор нитрата серебра, гидрозоль серебра, синтезированный полиольным методом, (Ag<sup>II</sup>)- и дисперсия наночастиц серебра, полученная путем радиационно-химического восстановления в обратномицеллярных растворах (Ag<sup>OM</sup>) [2].

Наночастицы серебра (Ag<sup>II</sup>) получали полиольным способом в среде этиленгликоля [3]. По окончании синтеза частицы осаждали центрифугированием в течение 1 ч при скорости

вращения ротора 14000 об./мин. Надосадочную жидкость удаляли, осадок редиспергировали в этаноле и повторяли процедуру центрифугирования в тех же условиях. По ее окончании частицы редиспергировали в воде, уменьшив ее объем таким образом, чтобы концентрация серебра в системе составляла 10 мг/мл.

В качестве образца сравнения был синтезирован наноккомпозит состава  $Ag/CeO_2$ , где прекурсором частиц серебра являлся спиртовой раствор  $AgNO_3$ .

После нанесения материал сушили при  $100^\circ C$  в течение 20 ч, прокаливали при температуре  $300^\circ C$  в течение 2 часов.

Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 1), образцы катализаторов представляют собой имеет агломераты частиц со структурой мозаичного типа, состоящую из частиц неправильной пластинчатой формы, размер которых составляет 8-10 нм.

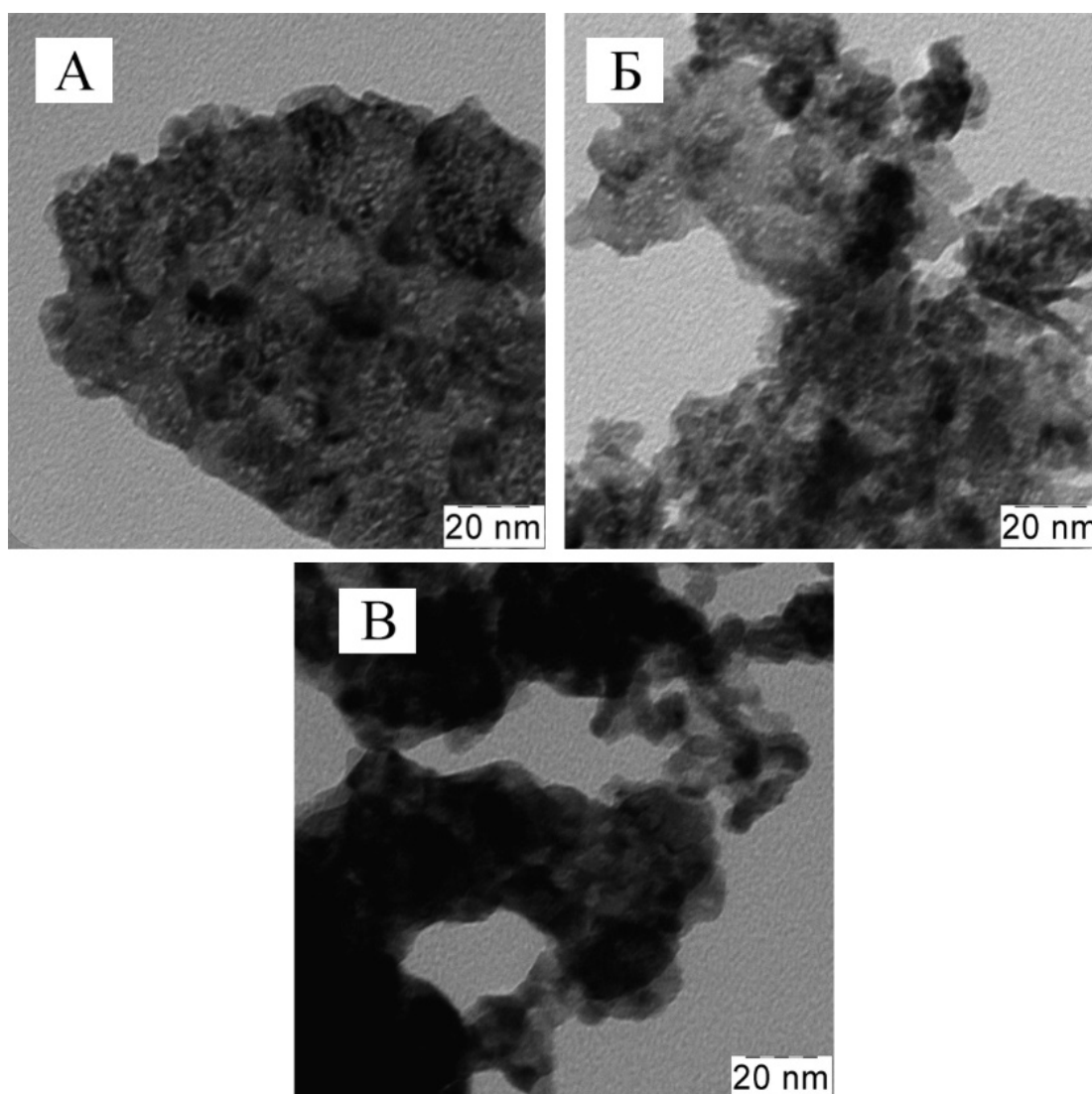


Рисунок 1. Микрофотографии синтезированных образцов методом ПЭМ, где: А –  $Ag^{II}/CeO_2$ , Б –  $Ag^{OM}/CeO_2$ , В –  $Ag/CeO_2$

Определение элементного состава композиций  $Ag/CeO_2$  проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) (таблица 1). Из представленных результатов следует, что состав синтезированных систем соответствует заданному условиям эксперимента.

Таблица 1. Элементный состав полученных композиционных катализаторов

Элемент	вес.%, $Ag^{II}/CeO_2$	вес.%, $Ag^{OM}/CeO_2$	вес.%, $Ag/CeO_2$
O	24,30	23,63	21,84
Ag	1,16	1,05	0,90
Ce	67,21	64,77	68,35

Примечание: в связи с тем, что при анализе элементного состава поверхностей методом РФЛА адсорбированный углекислый газ дает пик углерода на спектре, сумма содержания элементов не равна 100 %.

Каталитическая активность синтезированных материалов исследована в реакции окисления монооксида углерода (рисунок 2). В качестве модельной системы использована газовая смесь CO - 1,5%, O<sub>2</sub> - 10%, N<sub>2</sub> – баланс. Катализатор Ag<sup>II</sup>/CeO<sub>2</sub> проявляет наиболее высокую каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода. В данном случае полное окисление CO происходит при температуре 215°C.

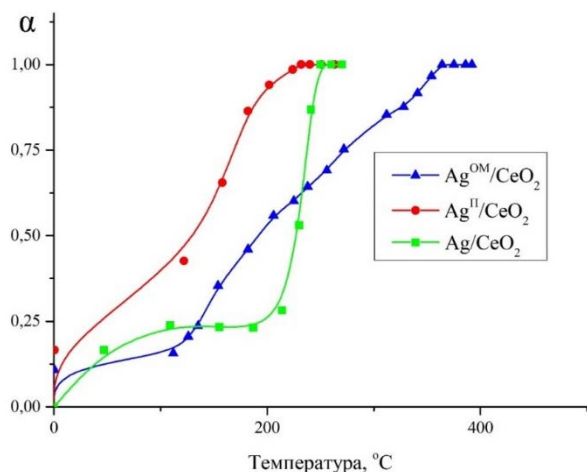


Рисунок 2. Зависимость степени окисления CO от температуры для образцов Ag/CeO<sub>2</sub>

Таким образом, в результате исследования было выявлено, что синтезированный катализатор состава Ag<sup>II</sup>/CeO<sub>2</sub>, проявляет, вероятно, наиболее высокую активность в реакции окисления монооксида углерода, что может быть следствием формирования поверхностного твердого раствора Ag<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> в результате протекающего взаимодействия «металл-носитель». С учетом этого можно сделать вывод о том, что применение в качестве предшественников наночастиц золь серебра является наиболее благоприятным для использования получаемых частиц в качестве активной фазы композиционных катализаторов на основе диоксида церия.

#### Список литературы

1. Anton S.Konopatsky, Denis V.Leybo, Konstantin L. Firestein et.al «Synthetic routes, structure and catalytic activity of Ag/BN nanoparticle hybrids toward CO oxidation reaction», *Journal of Catalysis*, vol. 368, pp. 217-227, 2018.
2. А. Д. Шафигулина, А. А. Ревина, Н. П. Платонова, С. А. Боровикова, А. К. Буряк «Определение размера наночастиц металлов, синтезированных в обратных мицеллах, методом эксклюзионной хроматографии», *Коллоидный журнал*, 2019, том 81, № 3, с. 360–366.
3. P.-Y. Silvert, R. Herrera-Urbina, K. Tekaiia-Elhsissen «Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 2. — Mechanism of particle formation» *J. Mater. Chem.* vol. 7, pp. 293–299, 1997.

УДК 54-482: 535.372

Соломатина В.А., Гришечкин М.Б., Секачева А.Ю., Рунина К.И., Зыкова М.П., Петрова О.Б.

## ВЫСОКОЧИСТЫЙ ОКСИД ЦИНКА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

**Соломатина Виктория Алексеевна**, студент 3-ого курса бакалавриата кафедры химии и технологии кристаллов, факультет ТНВиВМ, viktorina20000000@mail.ru;

**Гришечкин Михаил Борисович**, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов

**Секачева Анна Юрьевна**, студент 1 курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов;

**Рунина Кристина Игоревна**, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;

**Зыкова Марина Павловна**, ассистент кафедры химии и технологии кристаллов;

**Петрова Ольга Борисовна**, д.х.н., доцент, профессор кафедры химии и технологии кристаллов.

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

*Методом осаждения из раствора получен оксид цинка, химическая чистота которого по данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой составила 99,999 мас% по 67 примесям. Препарат обладает собственной люминесценцией в области 700 нм. На основе очищенного ZnO твердофазным методом синтезировали гибридные органо-неорганические материалы с 8-оксихинолятами лития и цинка. Исследована кристаллическая структура и спектры фотолюминесценции полученных гибридных материалов. Проведено сравнение со спектрально-люминесцентными свойствами гибридных материалов, полученных на основе коммерческого препарата ZnO.*

**Ключевые слова:** оксид цинка, осаждение из раствора, гибридные материалы, органические люминофоры, люминесценция, твердофазный синтез.

## HIGH PURITY ZINC OXIDE AND LUMINESCENT HYBRID MATERIALS BASED ON ITS

Solomatina V.A., Grishechkin M.B., Sekacheva A.Yu., Runina K.I., Zykova M.P., Petrova O.B.

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

*Zinc oxide was obtained by precipitation from solution, the chemical purity of which, according to the data of inductively coupled plasma mass spectrometry, was 99.999 wt% for 67 impurities. The drug has its own luminescence in the region of 700 nm. On the basis of purified ZnO, hybrid organic-inorganic materials with 8-hydroxyquinolates of lithium and zinc were synthesized by the solid-phase method. The crystal structure and photoluminescence spectra of the obtained hybrid materials are investigated. A comparison is made with the spectral-luminescent properties of hybrid materials obtained on the basis of the industrial preparation ZnO.*

**Keywords:** zinc oxide, solution synthesis, hybrid materials, organic phosphors, luminescence, solid phase synthesis.

Оксид цинка является одним из наиболее востребованных реактивов для производства монокристаллов [1], стёкол [2-3], керамики, материалов электронной техники [4], порошковых (или «случайных», random) лазеров [5], может применяться в качестве наполнителя в био- и медицинских технологиях. Для всех этих применений требуется высокочистый оксид цинка.

Люминесцентные гибридные материалы (ГМ) на основе органических люминофоров и неорганических матриц перспективны для использования в новых устройствах оптики и фотоники [6]. Ранее было показано, что на основе оксида цинка можно синтезировать ГМ твердофазным методом [7], однако, к люминесценции органо-неорганических оптических центров примешивается собственная люминесценция ZnO, которая зависит от точечных дефектов кристаллов ZnO [8].

Целью данной работы было получить оксид цинка чистотой 99,999 мас. %, синтезировать ГМ на его основе и выявить влияние чистоты компонентов на люминесцентные свойства ГМ.

Оксид цинка синтезировали методом осаждения из раствора. Навеску цинка растворяли в избытке азотной кислоты при перемешивании. Полученный раствор разбавляли бидистиллированной водой до концентрации 0,5М. Осаждение проводили при значении pH = 7. Суспензию состаривали в течение 4 часов при 80°C. Полученный осадок промывали водой и высушивали в муфельной печи при 80°C в течение 24 часов до полного удаления сорбированной воды. Затем проводили высокотемпературный отжиг полученного осадка при 600°C.

ГМ синтезировали с органическими люминофорами 8-оксихинолятами лития (Liq) и цинка (Znq<sub>2</sub>) в концентрациях 0,5, 1, 2 и 5 масс. %.



Навеску тщательно перемешивали пестиком в ступке в течение минимум 10 мин., пока не получили однородную смесь порошков. Синтез проводили в корундовых тиглях, на воздухе, при 200 °С, в течение 4 часов [7]. Полученные образцы представляли собой белые (сероватые) порошки.

Структуру полученных образцов исследовали рентгенофазовым методом (РФА) на дифрактометре Equinox 2000 (CuK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ). Чистоту препаратов ZnO исследовали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS (NexION 300D, Perkin Elmer) по 67 элементам. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) препаратов ZnO и ГМ на их основе в диапазоне длин волн 400–700 нм с шагом 1 нм исследовали с помощью прибора

Fluorolog 3D (Horiba Jobin Yvon), для возбуждения ФЛ использовали диод  $\lambda^{\text{возб}} = 377 \text{ нм}$ . Вид порошков изучали на электронном сканирующем микроскопе Tescan VEGA3-LMU с термокатоном из гексаборида лантана.

По данным о примесной чистоте коммерческий препарат соответствовал чистоте 3N, основными примесями определены Na, Ca, Y и Pb (рис.1). Очищенный препарат 1 соответствовал чистоте 4N8, при этом основными примесями оказались Al, Fe и Te, источником которых была окружающая среда лаборатории. Препарат 2 был синтезирован в улучшенных условиях и удовлетворяет требованиям к чистоте препарата 5N.

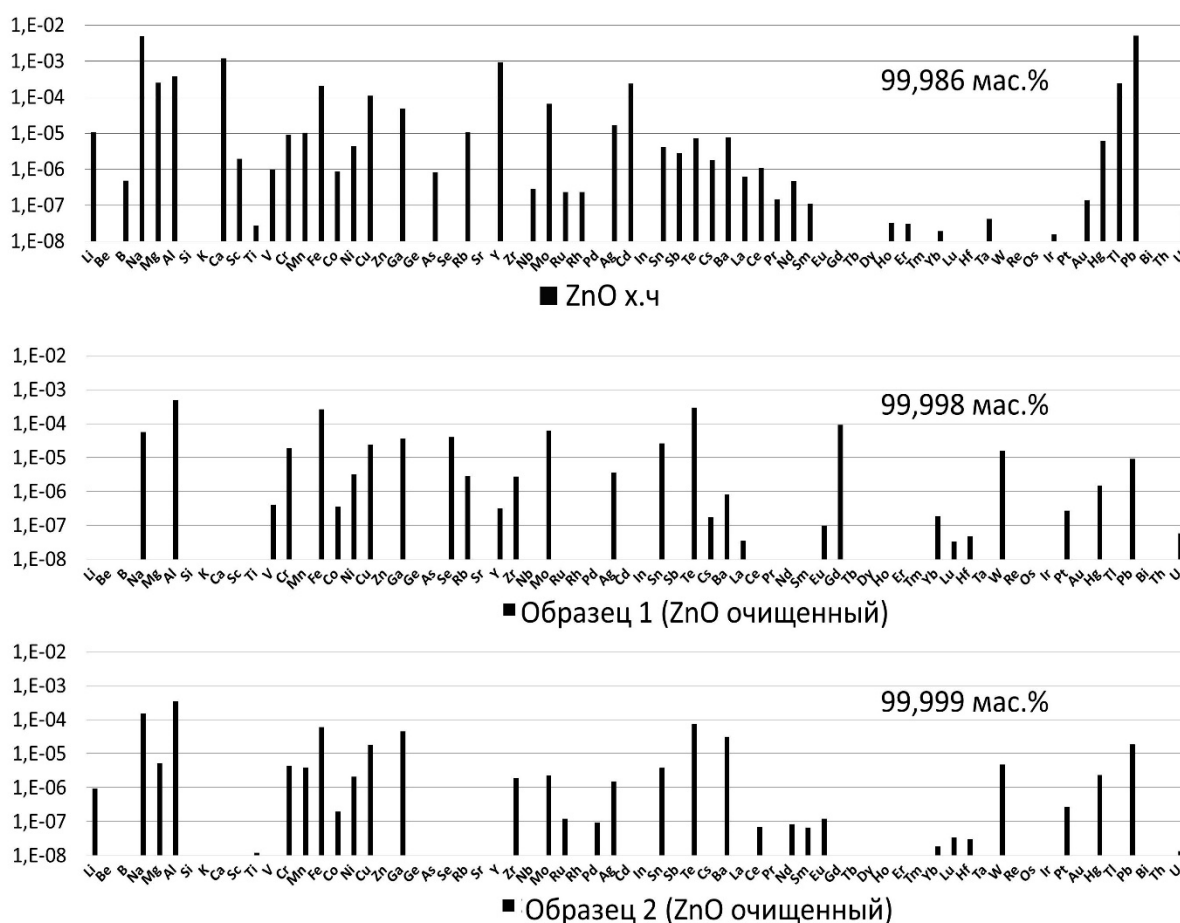


Рис. 1. Данные ICP-MS анализа препаратов ZnO

Препараты ZnO проявляли собственную люминесценцию. Коммерческий препарат люминесцировал в зеленой области спектра (рис. 2, линия 3). Люминесценцию ZnO в этой области связывают с собственными точечными дефектами: вакансии цинка  $V_{\text{Zn}}$ , основной уровень которой расположен на 0,8 эВ выше потолка валентной зоны, и вакансии кислорода  $V_{\text{O}}$  [8], спектр собственной люминесценции ZnO (рис. 2 линия 3) соответствует спектру нелегированного ZnO, содержащего неконтролируемую примесь меди по данным [9].

Вопрос о природе центров, ответственных за возникновение «зеленой» люминесценции, остается открытым. Очищенные препараты не проявляли «зеленой» люминесценции, зато проявляли «красную» люминесценцию. «Красная» люминесценция описана для ZnO [9], но не атрибутирована с конкретными дефектами, указано только, что такая полоса ФЛ появляется в препаратах при отжиге на воздухе (что соответствует условиям получения препарата). Интересно, что более чистый препарат 2 проявляет заметно меньшую

интенсивность «красной» ФЛ (рис. 2 линия 2). Таким образом, «красная» ФЛ может оказаться связанной с примесями, например, Fe и Ga.

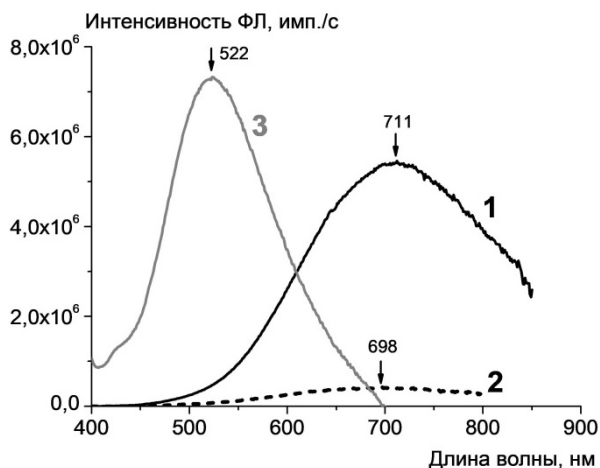


Рис. 2. Спектры ФЛ порошков ZnO: 1 – образец 1 (очищенный ZnO); 2 – образец 2 (очищенный ZnO); 3 – коммерческий препарат ZnO ХЧ (ГОСТ 10262-73)

Структура всех препаратов ZnO и ГМ на их основе соответствовала оксиду цинка.

Гибридные материалы на основе очищенного препарата ZnO проявляют интенсивную ФЛ (рис. 3) в зеленой области спектра.

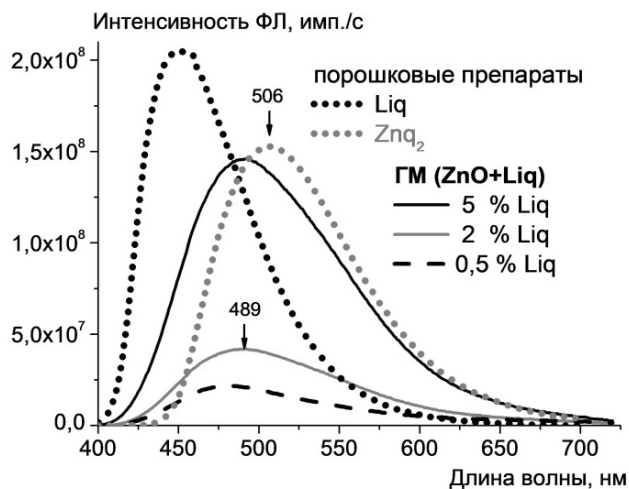


Рис. 3. Спектры ФЛ порошков ГМ на основе очищенного ZnO с Liq в сравнении со спектрами порошковых препаратов Liq и Znq<sub>2</sub>

Интенсивность ФЛ ГМ практически на порядок превосходит интенсивность собственной люминесценции ZnO. Максимум линий люминесценции ГМ приходится на длины волн 480 – 490 нм, что близко к спектру Znq<sub>2</sub>. С ростом концентрации Liq в ГМ растет интенсивность ФЛ, а контур спектра и положение максимума практически не меняется. Можно отметить, что ГМ, полученные в таких же условиях на основе коммерческого ZnO, проявляют ФЛ сдвинутую в длинноволновую область на 20 нм относительно ГМ на основе очищенного ZnO [7], при этом интенсивность люминесценции сравнима (около 4×10<sup>7</sup> имп./с для ГМ состава

(ZnO+2%Liq) полученного при 200 °С). Сдвиг контура полосы люминесценции ГМ на основе коммерческого ZnO может быть связана с образованием целого ряда 8-оксихинолятов примесных металлов, обладающих ФЛ в более длинноволновой части спектра.

В случае ГМ в системе (ZnO+Znq<sub>2</sub>) контур спектра и положение максимума практически не меняется (рис. 3), т.к. обменная реакция не может привести к образованию новых центров свечения. В случае использования коммерческого препарата ZnO спектры смещены в длинноволновую область на 25-30 нм относительно Znq<sub>2</sub>. Этот сдвиг мы также связываем с образованием комплексов 8-оксихинолина с неконтролируемыми примесями в препарате.

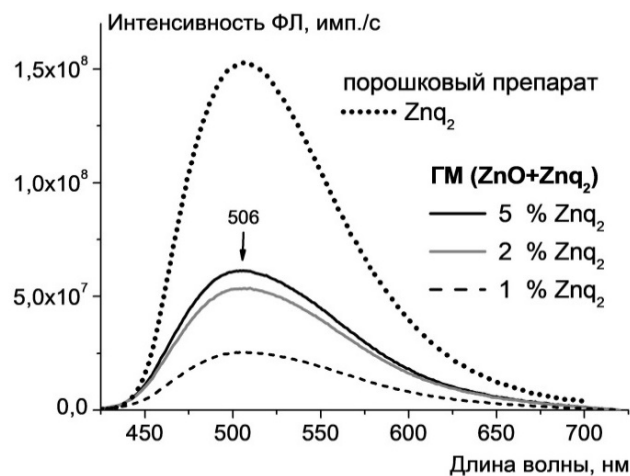


Рис. 4. Спектры ФЛ порошков ГМ на основе очищенного ZnO с Znq<sub>2</sub> в сравнении со спектром порошкового препарата Znq<sub>2</sub>

В случае введения Znq<sub>2</sub> по сравнению с введением Liq люминесценция менее интенсивна и спектр расположен в более длинноволновой области. Видимо, в ГМ (ZnO+Liq) часть Liq остается непрореагировавшей, что обеспечивает увеличение коротковолновой части спектра.

Необходимо отметить высокую эффективность ФЛ полученных гибридных материалов – интенсивность ГМ с 5 мас.% Znq<sub>2</sub> составляет 40 % от интенсивность чистого Znq<sub>2</sub>.

Порошок очищенного ZnO представляет собой хорошо ограненные длинные шестигранные пирамиды с характерными размерами 0,7×0,7×3 мкм (рис. 5 сверху). При синтезе ГМ структура наследуется: присутствуют такие же пирамиды, однако больше сколов и мелких осколков, образовавшихся, видимо, при перетирании порошков (рис. 5 внизу).

Можно предположить, что обменная реакция происходит только на поверхности пирамид ZnO.

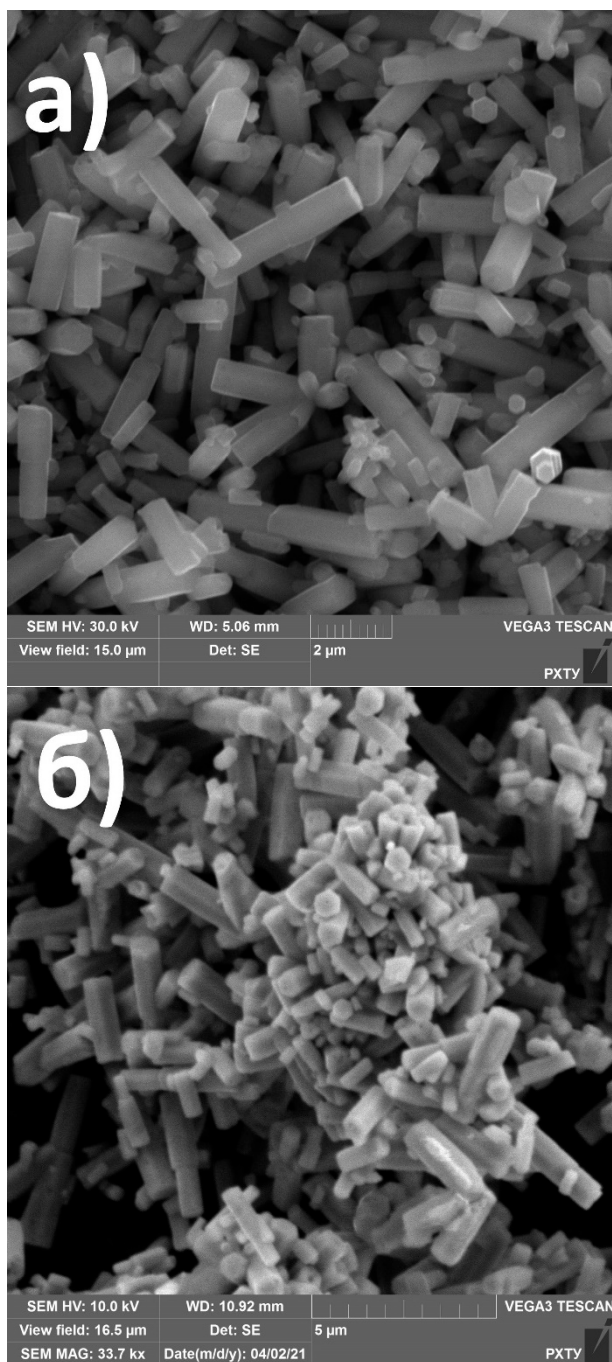


Рис. 5. СЭМ – изображения очищенного ZnO (а) и ГМ (ZnO+2%Liq) на его основе (б)

Использование очищенного ZnO в качестве неорганической матрицы для получения ГМ позволяет получать эффективные люминесцентные материалы с предсказуемым спектром люминесценции, при этом структура порошка ZnO наследуется.

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

#### Список литературы

1. Надолинный В.А., Павлюк А.А., Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Золотова Е.С., Небогатикова Н.А., Плюснин В.Ф., Рядун А.А. Структура и свойства кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , активированных ионами меди и хрома // ЖСХ – 2011 – Т. 52, №4 – С. 730-734
2. Shimbo M., Tai S., Tanzawa K. Glass formation range, acid resistivity, and surface charge density of ZnO- $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  passivation glass containing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  // J. Am. Ceram. Soc. – 1986 – V. 69. № 1 – P. 23-26.
3. Голеус В., Димитров Ц., Носенко А., Амелина А., Гордеев Ю. Легкоплавкие стеклокомпозиционные материалы для спаивания с различными металлами и сплавами // Научни трудове на русенския университет – 2015 – Т. 54. – P. 93-95.
4. Родимов О.И., Киселев М.М., Сетракова Е.С., Вартанян М.А. Безвисмутовая оксидноцинковая варисторная керамика // Современные технологии композиционных материалов: Материалы III Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием, Уфа, 2018. – С. 80-85.
5. Ли Л.Е., Демьянец Л.Н., Никитин С.В., Лавриков А.С. Стимулированное излучение разупорядоченных сред на основе кристаллических порошков ZnO // Квантовая электроника – 2006 – Т. 36, № 3 – С. 233–234.
6. Anurova M. O., Runina K. I., Khomyakov A. V., et al. 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.
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. Родный П.А., Черненко К.А., Веневцев И.Д. Механизмы люминесценции ZnO в видимой области спектра // Оптика и спектроскопия – 2018 – Т. 125, № 3 – С. 357-363.
9. Родный П.А., Ходюк И.В. Оптические и люминесцентные свойства оксида цинка (обзор) // Оптика и спектроскопия – 2011 – Т. 111, № 5 – С. 814–824.

УДК 66.071.6

Сурманов И.В., Попов И.О., Алехина М.Б., Нефедова Н.В.

## УТИЛИЗАЦИЯ ТАНКОВЫХ И ПРОДУВОЧНЫХ ГАЗОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ АММИАКА И ВОДОРОДА

Сурманов Илья Валерьевич – бакалавр 4-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов E-mail: [surmanovml@mail.ru](mailto:surmanovml@mail.ru);

Попов Илья Олегович – магистрант 1-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Алехина Марина Борисовна – доктор химических наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Нефедова Наталья Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

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

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

*С целью утилизации танковых и продувочных газов с получением аммиака и водорода в агрегатах производительностью 1360 т NH<sub>3</sub>/сутки предложено техническое решение, основанное на концентрировании газов, отправляемых в печь первичного риформинга. Проанализированы имеющиеся в мировой практике способы выделения ценных компонентов из отходящих газов. Предложено техническое решение в виде технологической схемы переработки отходящих газов, включающее извлечение продукционного аммиака, выделение водорода, направляемого в цикл синтеза, отделение инертных газов с помощью короткоциклового адсорбции и направление сконцентрированного газа в печь первичного риформинга. Реализация стадии удаления инертных газов позволит устранить недостатки, присущие существующим схемам, такие как повышенное образование оксидов азота при подаче азота в составе газов, отправляющихся на сжигание и позволит сократить затраты метана.*

*Ключевые слова:* танковые и продувочные газы, риформинг, инертные примеси, короткоцикловая адсорбция; технологическая схема, водород, аммиак.

### **DISPOSAL OF TANK AND PURGE GASES TO PRODUCE AMMONIA AND HYDROGEN**

*Surmanov I.V., Popov I.O., Alekhina M.B., Nefedova N. V.*

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

*In order to utilize tank and purge gases to obtain ammonia and hydrogen in units with a capacity of 1360 tons of NH<sub>3</sub>/day, a technical solution was proposed based on the concentration of gases sent to the primary reforming furnace. The methods available in the world practice for the isolation of valuable components from waste gases have been analyzed. A technical solution has been proposed in the form of a technological scheme for the processing of off-gases, which includes the extraction of ammonia from the production ammonia, the evolution of hydrogen sent to the synthesis cycle, the separation of inert gases using Pressure Swing Adsorption and the direction of concentrated gas into the primary reforming furnace. The implementation of the stage of removal of inert gases will allow eliminate the disadvantages inherent in existing schemes, such as increased formation of nitrogen oxides when supplying nitrogen in the composition of gases sent for combustion, and will reduce the cost of methane.*

#### **Введение**

Одним из наиболее эффективных путей совершенствования технологии синтеза аммиака является совершенствование технологии утилизации продувочных и танковых газов. При изыскании способов оптимальной утилизации газов необходимо стремиться к комплексному использованию компонентов газовых смесей. Особенно важно полное извлечение из продувочных и танковых газов аммиака, как основного продукта.

Учитывая высокую конкурентоспособность продукции азотной промышленности на внутреннем и внешнем рынках, а также большую потребность многих стран мира в аммиаке, снижение производительности аммиачных агрегатов недопустимо. Избавиться от инертных примесей,

содержащихся в газе (начиная от природного и конвертированного газа и заканчивая синтез-газом), невозможно. Поэтому необходимо утилизировать продувочные и танковые газы, а именно: извлекать из них ценные компоненты (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>) и использовать их для повышения экономических показателей предприятия [1].

Утилизация танковых и продувочных газов является комплексным процессом, осуществляемым в несколько стадий. В настоящее время выделение аммиака является первой стадией утилизации отходящих газов. Это связано в первую очередь с тем, что дальнейшие стадии переработки газов, такие как выделение водорода, усложняются при наличии в газах аммиака [1-3]. При переработке криогенным методом аммиак переходит в твердое состояние,

вызывает уплотнение мембран при диффузионном разделении и снижает активность адсорбентов при адсорбционном методе переработки. В связи с этим на практике реализуется извлечение аммиака из газовой смеси путём отмывки аммиака в многоступенчатых скрубберах с образованием аммиачного раствора. Преимуществами этого метода являются небольшие эксплуатационные и капитальные затраты, лёгкость эксплуатации, а так же то, что образующиеся крепкие аммиачные растворы расширяются в отдельных гидравлических турбинах до одинакового давления, что позволяет компенсировать затраты электрической энергии на привод насосов подачи воды. Удельный расход воды на промывку продувочных и танковых газов, как правило, не превышает  $0,15 \text{ кг/нм}^3$ .

Выделение водорода - вторая стадия утилизации отходящих газов. За счет выделения водорода из продувочных и танковых газов и возвращения его в цикл снижается потребление природного газа на стадии конверсии, кроме этого выделенный водород может быть использован как самостоятельный товарный продукт. Известно несколько технологических процессов разделения водородсодержащих газовых смесей: криогенное выделение, адсорбционные технологии, мембранное разделение.

Криогенная технология основана на том, что при охлаждении водород практически не растворяется в жидкой углеводородной фазе. Криогенное разделение позволяет, помимо водорода высокой чистоты, выделять азот. Но этот метод требует больших энергозатрат для создания низких температур, обладает такими недостатками, как сложность аппаратного оформления, длительный пусковой период и большие габариты оборудования. Нерациональность использования данного метода заключается в том, что водород – единственный газ, который имеет положительный дроссель-эффект, т.е. при сжатии он будет не охлаждаться, а нагреваться.

Одним из динамично развивающихся промышленных адсорбционных процессов является процесс короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА или КЦА). Зарубежное название метода - Pressure Swing Adsorption (PSA). В этом методе разделяемую смесь под давлением пропускают через адсорбер, заполненный сорбентом (активным углем или смесью активного угля и цеолита), в котором происходит поглощение компонентов смеси, сопутствующих водороду. Чистый водород выводят из адсорбера в качестве целевого продукта и направляют на использование. Десорбция сопутствующих компонентов осуществляется при понижении давления в системе [2].

Адсорбционные технологии позволяют разделять смеси газов с различной сорбционной способностью, включая водородсодержащие газовые смеси, причем эффективность разделения экономически оправдана только при исходном содержании водорода  $>60\%$  [3].

Мембранное разделение газовых смесей основано на действии особого рода барьеров, обладающих

свойством селективной проницаемости компонентов разделяемой смеси. В качестве достоинств мембранных технологий можно выделить: простоту и надежность, компактность (отсутствие движущихся частей, простое аппаратное оформление), лёгкость варьирования масштаба производства (модульность конструкции современных мембранных аппаратов), низкие капиталовложения при создании мембранных систем, быстрый выход на рабочий режим, одновременная с извлечением водорода осушка газа, возможность работы с большими потоками газа.

В качестве недостатков мембранных технологий можно назвать такие, как недостаточная селективность, невозможность получения чистого водорода без применения сложных многоступенчатых схем разделения газа, отсутствие возможности разделения азот-метановой смеси (в случае высокого содержания азота в природном газе), чувствительность мембранных генераторов азота к давлению поступающего сжатого воздуха, необходимость поддерживать давление поступающего газа на уровне  $1,3 \text{ МПа}$ , чувствительность мембранных систем к температуре. Мембранные аппараты рассчитаны на работу со специально подогреваемым (обычно до  $45-55^\circ\text{C}$ ) газом, что приводит к дополнительным расходам и к появлению дополнительного источника риска, связанного с резким снижением эффективности системы в случае неисправности системы нагрева. Они чувствительны к загрязнениям, наблюдается также сильное снижение эффективности работы мембранных систем со временем. В реальных условиях эксплуатации снижение эффективности мембран составляет от 5 до 17% в первый год работы генератора, и от 3 до 7% в каждый последующий, что делает реальный срок эксплуатации мембран - не более 5 лет. [3-6].

Мембранный процесс газоразделения достаточно эффективно применяется для концентрирования водорода из смесей с содержанием  $\text{H}_2 > 50\%$  [6].

Заключительной стадией переработки отходящих газов является сжигание газов в смеси с топливным газом в печи первичного риформинга (ППР). Считается, что это позволяет экономить топливный газ. Однако, анализ теплового баланса в работе агрегата [3] показывает, что использование смеси продувочных и танковых газов, в качестве вторичного топлива, экономически невыгодно, так как она содержит в своём составе значительное количество (более 20 об.%) таких инертных газов, как азот и аргон. В выхлопном газе после трубчатой печи первичного риформинга их содержание увеличивается до 70 об.%. При сжигании этого газа часть горючих компонентов будет расходоваться на их нагрев, что, в итоге, приводит к снижению термического коэффициента полезного действия агрегата по производству аммиака. Как следствие, можно отметить перерасход природного газа, подаваемого на сжигание в трубчатую печь [3]. Так же, в качестве недостатка подобного метода утилизации, можно отметить невозможность

рекуперирования тепла дымовых газов, вследствие того, что процесс горения в трубчатой печи осуществляется при разрежении. Поступление азота в составе газа на сжигание так же приводит к повышению содержания оксидов азота в дымовых газах до 400 мг/м<sup>3</sup> и выше, что негативно отражается на экологии.

Целью нашей работы является предложение пути оптимизации процесса утилизации отходящих газов путём извлечения полезных компонентов и

сокращения количества инертных примесей в газе, поступающем на сжигание в ППС.

#### Экспериментальная часть

В производстве жидкого аммиака, в качестве отходов, получают продувочные и танковые газы, которые в настоящее время используются лишь частично. Эти газы содержат такие ценные компоненты как аммиак и водород. В таблице 1 приведен усредненный состав продувочных и танковых газов по схеме 1360 т NH<sub>3</sub>/сутки после вымораживания.

Таблица 1. Состав продувочных и танковых газов после вымораживания

Продувочные газы после вымораживания					
Размерность	Компоненты				
	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	Ar	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Объёмные %	1,192	13,825	5,374	59,705	19,904
нм <sup>3</sup> /час	93,958	1089,932	423,584	4706,914	1569,021
кг/час	72,439	778,511	755,452	420,261	1961,203
Танковые газы после вымораживания					
Объёмные %	6,616	28,518	5,484	44,536	14,846
нм <sup>3</sup> /час	98,676	425,420	81,756	664,381	221,462
кг/час	76,077	303,873	145,811	59,320	276,832

На основе анализа опыта мировых и отечественных производителей аммиака, нами предложена и подкреплена расчетами следующая схема переработки отходящих газов, включающая три основных стадии:

1) извлечение аммиака из продувочных и танковых газов;

2) выделение водорода из продувочных газов с помощью мембранного метода;

3) выделение метана, азота и аргона с помощью метода короткоциклового адсорбции (КЦА).

Способ одновременного извлечения аммиака из продувочных и танковых газов включает отдельную промывку газов в скрубберах и общую стадию конденсации и сушки аммиака, причем промывка производится в многоступенчатых скрубберах с охлаждением аммиачных растворов между ступенями абсорбции. Выделение аммиака после первой ступени каждого скруббера осуществляется методом выпаривания аммиачных растворов, подаваемых при одинаковом давлении в общий аппарат объемного или пленочного типа, за счет теплоты внешнего источника после совершения каждым раствором работы расширения в гидравлических машинах.

Продувочные газы непрерывно подаются в скруббер, последовательно проходят, как минимум, две его ступени и направляются в систему извлечения водорода и инертных газов. Слабый водоаммиачный раствор после второй ступени скруббера 1 самотеком поступает в буферную емкость, затем через охладитель подается в первую ступень скруббера 1.

Образующийся в скруббере 1 крепкий водоаммиачный раствор поступает в гидравлическую турбину, в которой он расширяется до заданного

давления, например, до давления хранения жидкого аммиака в продуктовых емкостях.

Параллельно с этим танковые газы поступают во второй скруббер, после которого крепкий водоаммиачный раствор проходит через гидравлическую турбину. Далее потоки водоаммиачных растворов после обоих скрубберов объединяются в один и через рекуперативный теплообменник перекачиваются в выпарной аппарат для извлечения аммиака. Для поддержания в нем необходимого температурного режима может использоваться любой технологический поток пара или конденсата, выполняющий функции теплового источника.

Выделившийся из воды аммиак последовательно проходит рекуперативный теплообменник и влагоотделитель, после чего поступает в один из двух попеременно работающих адсорберов блока глубокой адсорбционной осушки. Осушенный до температуры точки росы минус 40°C продукт конденсируется в воздушном конденсаторе. Вода после рекуперативного теплообменника сжимается насосом и через охладитель подается на орошение второй верхней ступени скруббера. Образующийся на ней слабый водоаммиачный раствор самотеком поступает в буферную емкость и подается в первую ступень скруббера.

Продувочный газ из скруббера 1 подаётся на мембранную установку выделения водорода через специальный коалесцентный фильтр. Очистка газа в коалесцентном фильтре необходима для предотвращения повреждения и закупоривания волокон мембраны механическими примесями. Газ после коалесцентного фильтра поступает в трубное пространство парового подогревателя и с температурой не более 90°C по общему коллектору



поступает на вход в нижнюю часть двух параллельно работающих мембранных установок, распределяется в кольцевом зазоре между пучками волокон и стенкой сосуда. Водород выделяется при прохождении продувочного газа через волокна мембраны [7].

По предлагаемой схеме для выделения водорода принимаем две параллельно работающих двухступенчатых установки фирмы «Air Products» с применением картриджей типа «Prism», способных выделять 88% водорода из газового потока. Проектная мощность каждой из них составляет 3000  $\text{нм}^3/\text{ч}$ , в пересчете на чистый водород [3]. Давление в общем коллекторе продувочных газов поддерживается на уровне 19-20 МПа, однако его максимальное значение для применяемых мембранных картриджей типа «Prism» ограничено на уровне 14 МПа. По указанной причине перед подачей продувочных газов на выделение водорода его давление снижают до 10,5 - 14,0 МПа. Пермеат, прошедший через пористые стенки полволоконных мембран первой ступени картриджей, имеет давление 5,4 - 6,4 МПа и содержит 93-94 об.% водорода.

Поток газа, не проникший через стенки полволоконных мембран (ретант) в картриджах первой ступени направляется в картриджи второй ступени. Вторая ступень состоит из семи картриджей, которые составляют три последовательно соединенные группы. Выходящий из второй ступени пермеат под давлением 2,6 - 2,8 МПа содержит не менее 87 об.% водорода. Он объединяется с пермеатом первой ступени в общий коллектор, и поток газа подается в отделение компрессии на рециркуляцию азотоводородной смеси [9]. Ретант из второй ступени после снижения давления до 5 - 6 МПа направляется на адсорбционную установку для удаления инертных газов.

Новым техническим решением в предлагаемой схеме является стадия удаления инертных примесей, большую часть которых составляет азот. Удаление азота из газа, подаваемого на сжигание в печи риформинга, позволит уменьшить образование вредных для экологии оксидов азота, повысить эффективность применяемого природного газа в печи риформинга и откроет возможности использования рекуперации топочных газов.

По нашему мнению, единственно приемлемым методом по удалению метана из продувочных газов после прохождения стадий выделения аммиака и водорода, а также по удалению азота и аргона из танковых газов, прошедших отмывку аммиака в скруббере, является применение адсорбционных технологий, а именно короткоциклового адсорбции. Мембранное разделение в данном случае неприменимо, вследствие невозможности разделения смеси азот-метан при большом содержании азота.

Пороговое значение для экономической эффективности применения процесса короткоциклового адсорбции - 60 об. % по слабосорбирующемуся компоненту, оба потока преодолевают с большим запасом: более 64 об. %

целевого, несорбирующегося продукта в продувочном газе и более 78 об. % - в танковых газах.

При поиске адсорбентов мы придерживались следующих критериев [5]:

- большая адсорбционная способность,
- высокая селективность по поглощаемому компоненту,
- химическая инертность по отношению к разделяемой смеси,
- способность к восстановлению,
- механическая прочность,
- низкая стоимость.

На линии продувочных газов мы предлагаем использовать микропористый активированный уголь, например, СКТ-3 или ему подобный по структуре. Исследования показывают высокую сорбционную способность этого угля по метану в интервале давлений от 3 до 5 МПа. В работах [5,6,8] также приведена информация об адсорбции метана при различных давлениях на углеродных материалах.

На линии танковых газов мы предлагаем использовать цеолит типа NaX (например, Порелит-1). Применение цеолитов на линии танковых газов обосновано необходимостью адсорбировать азот и аргон, а также осушать поступающий поток. Азот сорбируется на цеолитах за счёт квадрупольного момента, аргон за счёт молекулярной массы, большей, чем у любого другого компонента смеси [9]. В таком случае, целевыми несорбируемыми компонентами становятся метан и водород. Опыт применения цеолита NaX торговой марки Порелит-1 описан в статье [11]. Адсорбент, как и система КЦА в целом, успешно применяется при давлении 1,8-2 МПа, которое имеется в потоке танковых газов. Близкое по техническому исполнению устройство, которое могло бы быть использовано на этапе извлечения инертных газов, описывается в патенте [2] и имеет схожие технологические параметры с теми, что имеются на линии выделения инертных газов из танковых.

Газ после десорбции, содержащий азот, аргон и небольшое количество примесей, поступает в сеть завода для внутренних нужд, а остаточный газ, содержащий метан и водород отправляется на сжигание в печь первичного риформинга.

Проведено технико-экономическое обоснование (приблизительный расчет) внедрения установки утилизации продувочных и танковых газов отделения синтеза аммиака. Расчет капитальных вложений складывается из ориентировочной стоимости необходимого нового оборудования: скрубберов для продувочных и танковых газов, буферной емкости, охладителя, насоса, рекуператора, испарителя, адсорбера осушки, гидравлической турбины, воздушного конденсатора, вентилятора, коалесцентного фильтра, парового подогревателя, мембранных пермеаторов, адсорберов, вспомогательного оборудования.

Расчет ориентировочного срока окупаемости капитальных вложений составит в среднем год после сдачи объекта в эксплуатацию.

## Закключение

Предложенное техническое решение выдвинуто на основе анализа мирового и отечественного опыта утилизации продувочных и танковых газов. Техническим новшеством схемы является концентрирование газов, отправляемых в печь первичного риформинга, путём удаления инертных примесей с помощью короткоциклового адсорбции. Реализация этой стадии позволит устранить недостатки, присущие существующим схемам, такие как повышенное образование оксидов азота при подаче азота в составе газов, отправляющихся на сжигание и позволит сократить затраты метана. Результатом реализации проекта является улучшение экономических параметров аммиачного производства:

- получение дополнительной прибыли от выделяемых из продувочных и танковых газов аммиака и водорода;
- экономия природного газа при получении азотно-водородной смеси;
- повышение КПД трубчатой печи за счёт уменьшения объёма азота и аргона в отходящем газе, подаваемом на сжигание;
- возможность рекуперации тепла дымовых газов и получение дополнительной электроэнергии.

## Список литературы

1. Пронин К.С. Утилизация танковых и продувочных газов отделения синтеза производства аммиака/К.С. Пронин, Н.Н. Сеницын // Вестник Череповецкого государственного университета, 2013, №4. С. 20-21.
2. Патент РФ № 2009147914/05, 24.12.09
3. Мугенов Т.И. Утилизация вторичных энергетических ресурсов в виде продувочных и танковых водородсодержащих газов в азотной промышленности с использованием газотурбинных установок/Т.И. Мугенов, В.В. Воспенников, В.Е. Золотарева, В.Н. Ефремов// Технологии и

оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: Материалы X Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. Бийск. 2017. С. 272-273.

4. Виноградов Н.Е. Мембранное выделение водорода из выбросных газов /Н.Е. Виноградов, О.Г. Талкин, Г.Г. Каграманов // Химическая промышленность сегодня. 2013. №5. С. 2-3

5. Тройников, А.Д. Сравнительный анализ методов выделения гелия из природного газа и областей их эффективного применения /Тройников А.Д., Каграманов Г.Г.//Химическая промышленность сегодня. 2016. №7. С. 42-44.

6. Критические технологии, мембраны: информационно-аналитический журнал /Терещенко Г.Ф. и др., Москва, 2008, С. 28-33.

7. Патент РФ № 2012137543/05, 04.09.12

8. Адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте АУ-5/Стриженов Е.М., Школин А.В., Фомкин А.А. [и др.]//Физикохимия поверхности и защита материалов, 2013, том 49, №5, с.483-490.

9. Промышленные адсорбционные процессы /Ю.И. Шумяцкий. М.: КолосС, 2009. 183с.

10. chemtech.ru: сайт. - 2017. - URL: <https://chemtech.ru/ob-jeffektivnosti-membrannoj-tehnologii-izvlechenija-vodoroda-iz-produvochnyh-i-tankovyh-gazov-sinteza-ammiaka/> (дата обращения 26.03.2021).

11. Математическое моделирование процесса обогащения кислородом воздуха в установке короткоциклового адсорбции/Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Ермаков А.А. //Вестник ТГТУ. 2009. Т.15, №2. С.3-5.

12. Абдурахманов, Ф.А. Адсорбция азота на цеолитах при повышенном давлении/Ф.А. Абдурахманов, А.Р. Патиев, М.Б. Алехина//Успехи в химии и химической технологии, 2010, Т. XXIV, №9 (114). С. 85-89.

УДК 666.9-13

Тихоненко О.Ю., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В., Степко А.А.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ФОСФАТОВ ЦИРКОНИЯ  $Zr_n(PO_4)_m$  НА СВОЙСТВА ФОСФАТНЫХ ОГНЕУПОРОВТихоненко Ольга Юрьевна, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, e-mail: [saykina.ol@gmail.com](mailto:saykina.ol@gmail.com)

Дьяконов Виктор Александрович, к.т.н., инженер;

Нефедова Наталья Владимировна, к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Степко Александр Александрович, к.т.н., инженер

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

*Данная работа посвящена изучению влияния условий синтеза фосфатов циркония на свойства фосфатных огнеупоров. Показаны различия между фосфатами циркония полученными методами химического осаждения и пересаживания оксигидроксида циркония. Исследованы физико-механические и теплофизические свойства алюмофосфатных композиционных материалов, содержащих фосфат циркония.*

**Ключевые слова:** фосфаты циркония, алюмофосфаты, фосфатные огнеупоры.

INFLUENCE OF THE SYNTHESIS CONDITIONS OF ZIRCONIUM PHOSPHATES  $Zr_n(PO_4)_m$  ON THE PROPERTIES OF PHOSPHATE REFRACTORIES

Tihonenko O.YU., Dyakonov V.A., Nefedova N.V., Stepko A.A.

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

*This article is dealing with the study of the influence of the synthesis conditions of zirconium phosphates on properties of phosphate refractories. The differences between zirconium phosphates obtained by method of chemical precipitation and reprecipitation zirconium oxyhydroxide are shown. The mechanical and thermophysical properties of aluminophosphate composites containing zirconium phosphate was investigated.*

**Keywords:** zirconium phosphates, aluminum phosphates, phosphate refractories.

Сегодня фосфаты элементов IV В группы являются объектами множества исследований в области катализа, электротехнического материаловедения и технологии огнеупоров. Среди них особое место занимают фосфаты циркония – большая группа соединений непрерывно меняющегося состава с общей формулой  $Zr_n(PO_4)_m$ . Они отличаются термостойкостью, гидrolитической и радиационной устойчивостью, крайне низкими коэффициентами теплового расширения [1,2]. Свойства фосфатов циркония сильно зависят от способа их получения. Изменения условий синтеза - температуры, соотношения исходных компонентов и длительности процесса - позволяют получать аморфные, кристаллические или каркасные структуры. К наиболее распространенным способам получения фосфатов циркония относятся: 1) нагревание металлического циркония с ледяной фосфорной кислотой; 2) обработка гидроксида циркония фосфорной кислотой; 3) химическое осаждение из растворов солей циркония [3,4]. В данной работе  $Zr_n(PO_4)_m$  получали по второму и третьему способу. Так как гидроксид циркония представляет собой гидратированный оксид, способный к потере воды и кристаллизации, а вместе с тем снижению реакционной способности, для синтеза фосфата использовали свежесаживаемый оксигидроксид состава  $ZrO_{0,73}(OH)_{2,54} \cdot 12,2H_2O$ . Для

получения  $Zr_n(PO_4)_m$  методом химического осаждения использовали растворы  $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ .

Полученные образцы  $Zr_n(PO_4)_m$  представляют собой белые порошки без очевидных внешних различий. Методом оптической микроскопии при помощи микроскопа Альтамы MET 1MT с окуляр-микрометром и программы для анализа изображений ImageJ изучен дисперсный состав полученных образцов фосфатов циркония (рис.1). Для обоих образцов характерно наличие крупных частиц размером более 10 мкм. Однако, их доля в образце, полученном методом осаждения почти в три раза меньше, чем в образце, полученном из оксигидроксида  $ZrO_{0,73}(OH)_{2,54} \cdot 12,2H_2O$ . Фосфат циркония, полученный путем осаждения, имеет меньшую степень полидисперсности, о чем свидетельствует увеличение высоты пика и уменьшение его ширины по сравнению с другим образцом. Образованию частиц однородного дисперсного состава из оксигидроксида циркония препятствуют процессы, связанные с растворением твердой фазы: образованием адсорбционных комплексов на поверхности  $ZrO_{0,73}(OH)_{2,54} \cdot 12,2H_2O$ ; диффузионным торможением при переносе вещества из объема раствора к поверхности частиц оксигидроксида и отвод прореагировавшего вещества в объем жидкой фазы.

Образцы фосфатов циркония исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе Nicolet

iS50FT-IR (Thermo Scientific). Полученные спектры (рис. 2) имеют общие черты: широкую полосу в диапазоне 3408-3423  $\text{см}^{-1}$ , соответствующую адсорбированным молекулам воды; полосу при 1384  $\text{см}^{-1}$ , соответствующую иону  $\text{NO}_3^-$  и являющуюся свидетельством происхождения образцов из нитратных растворов; полосы валентных колебаний группы  $\text{PO}_4^{3-}$  при 1030 и 1046  $\text{см}^{-1}$ , и полосы ее деформационных колебаний при 510 и 518  $\text{см}^{-1}$ . Также есть очевидные различия между полученными образцами. В частности, на спектре фосфата циркония, полученного обработкой оксигидроксида  $\text{ZrO}_{0,73}(\text{OH})_{2,54} \cdot 12,2\text{H}_2\text{O}$ , есть пик при 1630  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующий о наличии кристаллогидратной воды. Кроме того, данный образец имеет отличительную полосу 595  $\text{см}^{-1}$  соответствующую трансляционным колебаниям фосфатной группы, что

свидетельствует о более высокой симметрии кристаллической структуры [5,6].

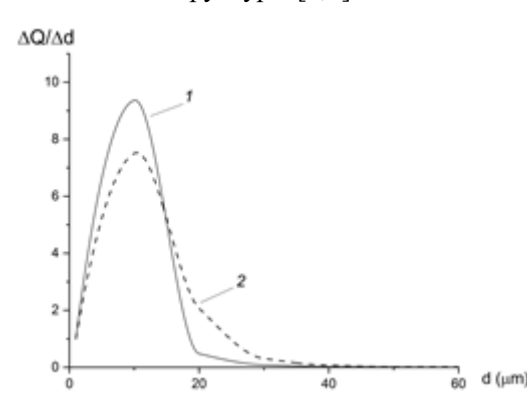


Рисунок 1. Дифференциальные кривые распределения частиц фосфата циркония: 1 – полученного методом осаждения из растворов; 2 – полученного обработкой  $\text{ZrO}_{0,73}(\text{OH})_{2,54} \cdot 12,2\text{H}_2\text{O}$  фосфатным раствором

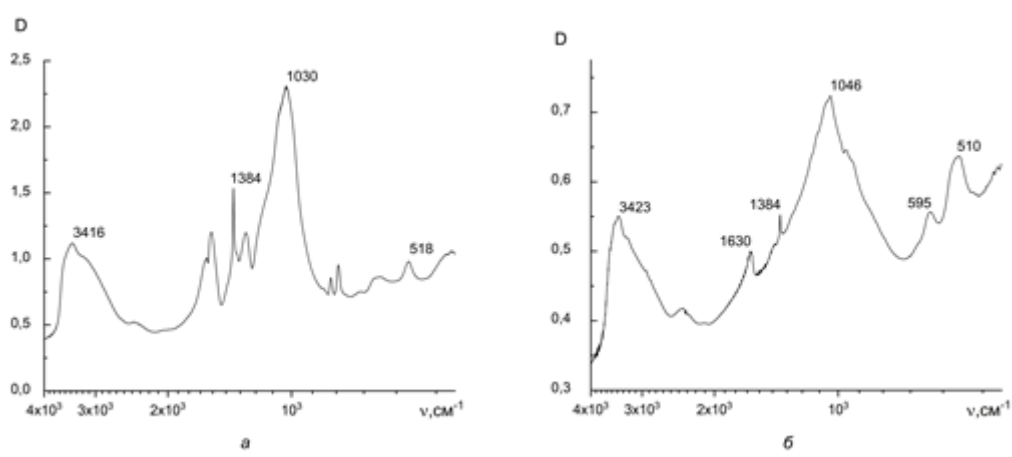


Рисунок 2. ИК-спектры фосфатов циркония: а – полученного методом осаждения из растворов; б – полученного обработкой  $\text{ZrO}_{0,73}(\text{OH})_{2,54} \cdot 12,2\text{H}_2\text{O}$  фосфатным раствором

Для оценки влияния способа синтеза  $\text{Zr}_n(\text{PO}_4)_m$  на эксплуатационные свойства огнеупорных композитов были изготовлены образцы на основе алюмофосфатных связующих с использованием корунда и кварцевых наполнителей [7,8].

Использование фосфатов циркония, синтезированных предложенными методами, не влияет на пористую структуру получаемых огнеупоров. Объемная доля пор для всех образцов композиций составляет  $30 \pm 2$  %об.

Существенное влияние структура фосфатов циркония оказывает на прочностные характеристики огнеупорных композиций. Зависимости прочности при изгибе от концентрации  $\text{Zr}_n(\text{PO}_4)_m$  в пересчете на оксид, представленные на рисунке 3, демонстрируют важность выбора условий их синтеза.

Использование фосфата, полученного путем осаждения из растворов, приводит к снижению прочности композиций до 60 МПа. В тоже время малые количества  $\text{Zr}_n(\text{PO}_4)_m$ , полученного из оксигидроксида, позволяют существенно повысить прочность.

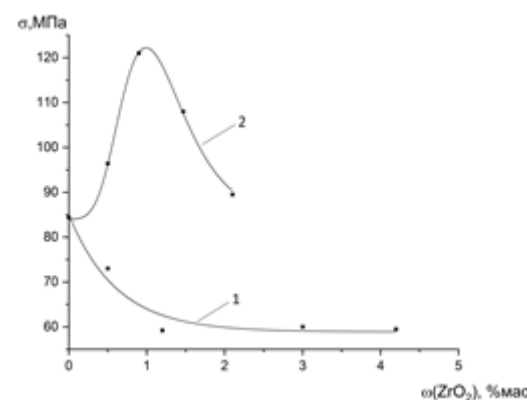


Рисунок 3. Зависимость прочности при изгибе образцов алюмофосфатных огнеупоров от массовой доли фосфата циркония: 1 – полученного методом осаждения из растворов; 2 – полученного обработкой  $\text{ZrO}_{0,73}(\text{OH})_{2,54} \cdot 12,2\text{H}_2\text{O}$  фосфатным раствором

Так как исследуемые композиции имеют огнеупорное назначение были проведены соответствующие испытания: Образцы помещали в пламя пропан-кислородной горелки. Наблюдения с помощью термовизора показали, что температура на поверхности образцов превышала 1600°C.

Установлено, что добавка фосфатов циркония различного происхождения существенно не влияет на глубину проплава. Воздействие пламени в течение 60 секунд сформировало на поверхности образцов кратеры глубиной не более 2 мм. Однако, присутствие циркония, полученного из оксигидроксида способствует снижению массового уноса с 0,88%мас. до 0,57%мас.

Также были проведены исследования потери механической прочности огнеупорных композиций после теплового воздействия (рис.4). Для испытаний были выбран состав с максимальной механической прочностью – содержащий 0,9 %мас.  $Zr_n(PO_4)_m$  в пересчете на оксид. Образцы помещали в разогретую до 300, 500, 700 и 1000 °С печь на 20 минут, а за тем охлаждали при комнатной температуре. Снижение прочности обусловлено в первую очередь процессами дегидратации металлофосфатов и фазовыми переходами компонентов матрицы [9].

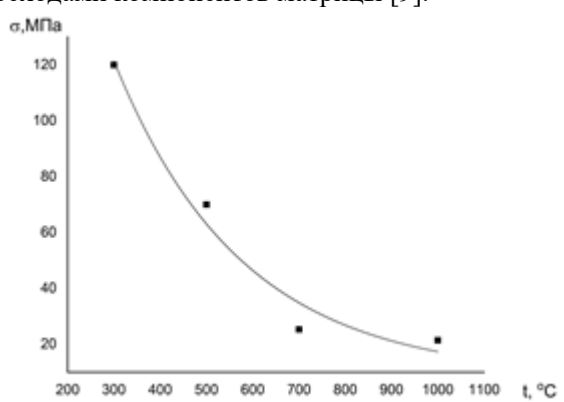


Рисунок 4. Зависимость потери прочности огнеупорных композиций после температурного воздействия

Результаты исследования показали, что способ синтеза фосфатов циркония оказывает существенное влияние на некоторые характеристики фосфатных огнеупоров. Возможные несовершенства кристаллической структуры  $Zr_n(PO_4)_m$ , определенные условиями синтеза, могут приводить к существенной деградации механических свойств. Разница в прочности исследуемых композиций достигает максимального значения при содержании фосфатов циркония различного происхождения в количестве 0,9%мас. (в пересчете на  $ZrO_2$ ) и составляет 55 МПа.

Кроме того, отмечено влияние способа получения  $Zr_n(PO_4)_m$  на теплофизические характеристики. Установлено, что  $Zr_n(PO_4)_m$ , полученный из  $ZrO_{0,73}(OH)_{2,54} \cdot 12,2H_2O$ , способствует снижению массового уноса материала при воздействии высокотемпературного газодинамического потока.

#### Список литературы

1. Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М., Кайдалова Т.А. Оксидные слои с фосфатами титана и циркония // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т.53, №9. – С.1445-1450.
2. Орлова А.И. Изучение фосфата циркония  $Zr_3(PO_4)_4$  при нагревании // Кристаллография. – 2009. – Т.54, №3. – С. 464-471.
3. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 2. – М.: Высшая школа, 1976, С. 279-306.
4. Блюменталь У.Б. Химия циркония. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – С.266-274.
5. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536с.
6. Душин Р.Б., Крылов В.Н. Колебательные спектры кристаллических фосфатов титана и циркония. – Л.: Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 1974. – 12с.
7. Сайкина О.Ю., Дьяконов В.А., Камалов А.Д., Пронин Б.Ф. Разработки и исследования фосфостеклопластиков с улучшенными механическими свойствами: тез. докл. VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» г. Суздаль. – М.: ИМЕТ РАН, 2018. С.236-237.
8. Тихоненко О.Ю., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В., Степко А.А. Исследования процессов синтеза модифицированных фосфатных связующих и огнеупорных композиций на их основе // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т.33, №8(218). – С.42-44.
9. Тихоненко О.Ю., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В., Степко А.А. Исследования свойств фосфатных связующих и композиций на их основе // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т.34, №4(227). – С.94-96.

УДК 544.472

Фидченко М.М., Безносюк А.Н., Алехина М.Б.

## ВЫБОР УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ СТАДИИ ПИРОЛИЗА ПРИ СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

**Фидченко Михаил Михайлович**, аспирант 3 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов. e-mail: [fidchenkomm@mail.ru](mailto:fidchenkomm@mail.ru)

**Безносюк Анастасия Николаевна**, магистрантка 2 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов. e-mail: [beznanas@gmail.com](mailto:beznanas@gmail.com)

**Алехина Марина Борисовна**, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, e-mail: [mbalekhina@yandex.ru](mailto:mbalekhina@yandex.ru)

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

*В данной работе изучено влияние условий проведения стадии пиролиза при синтезе углеродно-минерального катализатора: температуры, продолжительности нагревания и продолжительности выдержки при конечной температуре – на каталитические свойства монтмориллонита, модифицированного углеродом в реакции разложения пероксида водорода.*

**Ключевые слова:** монтмориллонит, модифицирование углеродом, катализ, пероксид водорода.

## SELECTION OF CONDITIONS FOR PERFORMING THE STAGE OF PYROLYSIS IN THE SYNTHESIS OF CARBON-MINERAL MATERIAL FOR CATALYTIC DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE

Fidchenko M.M., Beznosyuk A.N., Alekhina M.B.

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

*In this work, we studied the effect of the conditions of the pyrolysis stage in the synthesis of a carbon-mineral catalyst:*

*temperature, heating duration, and holding time at the final temperature - on the catalytic properties of montmorillonite modified with carbon in the reaction of hydrogen peroxide decomposition.*

**Keywords:** montmorillonite, carbon modification, catalysis, hydrogen peroxide

Глинистые минералы широко используются в качестве гетерогенных катализаторов для многих типов химических процессов, благодаря их свойствам, таким как низкая стоимость, термостойкость, селективность, относительно большая площадь удельной поверхности, простота формования, а также экологическая чистота [1].

Монтмориллонит (ММТ) используется чаще, чем другие типы глинистых минералов. ММТ представляет собой слоистую алюмосиликатную глину. Кристаллическая структура состоит из двух слоев кремнекислородных тетраэдров, обращенных вершинами друг к другу, покрывающие слой алюмогидроксильных октаэдров. Катионы, присутствующие в межслоевом пространстве могут быть заменены на катионы других металлов, таких как  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и др. Это свойство делает ММТ подходящим для синтеза гетерогенных катализаторов для ускорения многих химических реакций [2–4].

В работе для получения композитного углеродно-минерального материала была использована глина Борщевского месторождения (Калужская область) с содержанием монтмориллонита 75–80 мас. %. Источник углерода был представлен шинной крошкой - продуктом переработки автомобильных шин.

Для приготовления образцов углеродно-минерального материала (УММ) была взята фракция с размером частиц < 0,25 мм глины Борщевского месторождения, высушенная при 105°C до постоянной массы и фракция измельченной автомобильной резины размером 0,5 – 1 мм. Высушенную глину вручную смешивали с шинной крошкой и дистиллированной

водой до образования однородной массы. Смесь загружали в экструдер для формования через фильеру с 6 отверстиями диаметром 5 мм. Продукт формования сушили при 105 °С до постоянной массы для придания материалу прочности. Полученные гранулы подвергали пиролизу в бескислородной среде в кварцевом реакторе. Полученные образцы УММ извлекали из реактора, помещали в бюксы с притертой крышкой, которые в дальнейшем хранились в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция. После охлаждения до комнатной температуры адсорбенты измельчали до фракции 0,5 – 1 мм, с которой проводили эксперименты по катализу.

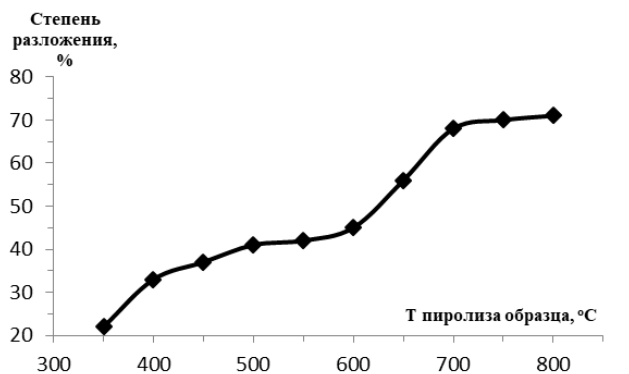
Исследовано влияние условий проведения пиролиза гранул (температуры, продолжительности нагревания и времени выдержки при заданной температуре) на каталитические свойства полученного углеродно-минерального материала (УММ) в реакции разложения пероксида водорода.

Соотношение Борщевской глины и шинной крошки составило 75:25. В процессе работы было синтезировано 10 образцов УММ при следующих условиях: температура пиролиза варьировала в диапазоне 350–800°C с шагом 50 °С, время нагревания составило 1 ч, продолжительность выдержки – 1 ч [5].

Исследование разложения пероксида водорода в присутствии образцов УММ проводили в статическом реакторе при 70 °С, время контакта составляло 1 ч. Определение остаточной концентрации  $H_2O_2$  после каталитического разложения осуществляли по методике йодометрического титрования.

Результаты экспериментов приведены на рис. 1.





**Рис. 1.** Влияние температуры пиролиза при синтезе образцов УММ на степень разложения пероксида водорода.

Из рисунка следует, что степень разложения  $H_2O_2$  возрастала с увеличением температуры пиролиза. Наибольшее значение степени разложения пероксида водорода было достигнуто в присутствии образцов УММ, полученных при 750 и 800 °C.

Результаты показали, что повышение температуры пиролиза привело к снижению значений удельной поверхности и объемов пор образцов, что связано с заполнением углеродом монтмориллонитовой матрицы.

Рентгенофазовый анализ образцов наглядно продемонстрировал увеличение количества пиков,

соответствующих углеродным и графитоподобным отложениям, на поверхности образцов УММ, пиролизованных при температуре > 600°C.

В зависимости от температуры пиролиза содержание углерода на поверхности монтмориллонита, как показал элементный анализ, находилось в диапазоне от 17 до 48 мас. %. У образцов, пиролизованных при 750-800 °C, содержание углерода составило 33-48 мас. %. Содержание железа в образцах УММ составляло ~ 3 мас. %.

Для исследования влияния продолжительности нагревания и времени выдержки при заданном значении температуры пиролиза было сформировано 100 г гранул УММ путем смешения глины и шинной крошки. Навеску гранул с массой 15 г помещали в реактор и проводили процесс пиролиза. Конечная температура составляла 750 °C, изменялось время нагрева до 750 °C или время выдержки при 750 °C. Значения варьировали от 30 до 90 мин с шагом в 15 мин (таблица 1).

Далее образцы были исследованы в процессе каталитического разложения пероксида водорода. Условия проведения эксперимента:  $C_{нач} H_2O_2 = 150$  мг/л, pH раствора = 10; N p-ра  $Na_2S_2O_3 = 0,05$  г-экв/л,  $V_{пробы} = 50$  мл,  $m_{УММ} = 0,1$  г, время контакта 1 ч, температура 70°C.

Таблица 1. Влияние продолжительности нагрева образцов и продолжительности выдержки при конечной температуре пиролиза на степень разложения пероксида водорода

Продолжительность нагрева образца, мин	Остаточное количество $H_2O_2$ , мг/л	Степень разложения $H_2O_2$ , %	Продолжительность выдержки образца, мин	Остаточное количество $H_2O_2$ , мг/л	Степень разложения $H_2O_2$ , %
30	35.7	76	30	42.5	72
45	30.6	79	45	35.7	76
60	34,0	77	60	34,0	77
75	39.1	74	75	42.5	72
90	40.8	73	90	45.9	69

Из представленных данных видно, что изменение каталитических свойств образцов в реакции разложения пероксида водорода не сильно зависело от времени выдержки и времени нагревания в изученном диапазоне. Лучший результат показали образцы с продолжительностью нагревания до 750 °C – 45-60 мин и временем выдержки при конечной температуре – 60 мин.

Подытожив все выше сказанное, можно сделать вывод, что для получения эффективных катализаторов разложения пероксида водорода на основе монтмориллонитовой глины и шинной крошки необходимо проводить пиролиз гранул при 700-800°C, при продолжительности нагревания 45-60 мин и времени выдержки при конечной температуре – 60 мин.

#### Литература

1. Farah W. Harun, Enas A. Almadani, Salina M. Radzi. Metal cation exchanged montmorillonite K10 (ММТ К10): Surface properties and catalytic activity// Journal of

Scientific Research and Development. 2016. V. 3, № 3. P. 90-96.

2. Aher R.D., Gad M.H., Reddy R.S., Sudalai A.  $Cu^{2+}$ -exchanged montmorillonite k10 clay-catalyzed dried carboxylation of terminal alkynes with carbon dioxide// Indian Journal of Chemistry. 2012. V. 51. P. 1325-1329.

3. Borah B.J., Borah S.J., Saikia L., Dutta D.K. Efficient three-component coupling reactions catalyzed by CuO-nanoparticles stabilized on modified montmorillonite// Catalysis Science & Technology. 2014. V. 4. P. 1047-1054.

4. Fang Z., Liu B., Luo J., Ren Y., Zhang Z. Efficient conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by the chromium-exchanged montmorillonite K-10 clay// Biomass and Bioenergy. 2014. V. 60, P. 171-177.

5. Андреева С.В., Фидченко М.М., Алехина М.Б. Каталитические свойства материалов на основе природных алюмосиликатов, модифицированных углеродом.// Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIV, № 4 (227). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. С. 9-10.

УДК 553.611.6; 66.097

Чечерина А.Ю., Конькова Т.В., Стоянова А.Д.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЯ АЗОРУБИНА В ПРИСУТСТВИИ ГЛИНЫ БЕЛГОРОДСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Чечерина Анастасия Юрьевна**, студент 4 курса бакалавриата кафедры ТНВ и ЭП.

**Конькова Татьяна Владимировна**, д.т.н., доцент, профессор кафедры ТНВ и ЭП.

**Стоянова Алёна Дмитриевна**, к.т.н., старший преподаватель кафедры ТНВ и ЭП; [milyutina\\_alena\\_rhtu@mail.ru](mailto:milyutina_alena_rhtu@mail.ru).

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

*Экспериментально изучен каталитический процесс очистки водного раствора от органического красителя азорубин по реакции Фентона. В качестве катализатора в исследовании использовался образец глины месторождения «Поляна» Белгородской области с размерами частиц 0,1-0,5 мм.*

**Ключевые слова:** каталитический процесс, катализатор, глина, степень обесцвечивания, органический краситель, азорубин.

## INVESTIGATION OF THE CATALYSIS EFFICIENCY FOR THE PURIFICATION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF THE AZORUBIN DYE IN THE PRESENCE OF CLAY FROM THE BELGOROD DEPOSIT

Checherina Anastasia Yurievna, Kon'kova Tatiana Vladimirovna, Stoyanova Alyona Dmitrievna

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

*The catalytic process of purification of an aqueous solution from the organic dye azorubin has been experimentally studied by the Fenton reaction. A sample of clay from the «Polyana» deposit in the Belgorod Region with a particle size of 0.1-0.5 mm was used as a catalyst in the study.*

**Keywords:** catalytic process, catalyst, clay, degree of discoloration, organic dye, azorubin.

Глобальная экономическая активность XIX-XXI вв., связанная с развитием промышленности, транспорта, ростом городов и поселений, спровоцировала масштабные антропогенные загрязнения природных, подземных и поверхностных вод промышленными, сельскохозяйственными и коммунальными сточными водами.

Из-за возросшей нагрузки загрязнений и большого количества новых веществ и материалов, сбрасываемых в природные водоемы, процессы очистки природных вод не могут в полной мере обеспечить эффективный возврат воды в исходное состояние.

Состав сточных вод становится все более сложным из-за синтеза новых химических веществ и композиций, которые часто обладают токсичными свойствами.

На сегодняшний день наиболее быстрорастущей отраслью является текстильная и пищевая промышленности, которые производят большие объемы сточных вод, содержащих значительное количество органических соединений, в том числе красители [1]. В свою очередь красители нелегко поддаются химической или биологической очистке. Кроме того, в последние годы стоимость очистки сточных вод для текстильной промышленности быстро растет, поэтому поиск более экономически эффективных методов очистки является актуальной задачей.

Каталитическое окисление органических веществ (в том числе азокрасителей) в сточных водах – один из возможных методов их детоксикации, наряду с адсорбционными и биологическими методами [2]. Многие исследования показывают, что процесс Фентона является эффективным и экономичным методом

очистки сточных вод от красителей, так как образуются активные гидроксильные радикалы, в результате взаимодействия пероксида водорода с ионами переходных металлов (Fe, Mn, Cu, Co). Условия проведения процесса очистки должны не только обеспечивать приемлемый уровень очистки стоков, но и быть экономически выгодными [3].

Целью настоящей работы является исследование эффективности каталитического процесса очистки водных растворов органического красителя азорубина в присутствии глиняного катализатора Белгородского месторождения различной фракции.

### Материалы и методика

В работе в качестве катализатора был использован образец глины месторождения «Поляна» (Белгородская область) с содержанием монтмориллонита 50–60% (П).

Каталитическая очистка водного раствора от органического красителя азорубин глиной Белгородского месторождения осуществлялась при помощи катализа по реакции Фентона в термостатическом реакторе с мешалкой. В качестве окислителя использовали пероксид водорода.

Для эксперимента использовали объем раствора 300 мл, концентрация красителя составляла 23 мг/л, масса катализатора – 1,5 г, pH = 3. Каждые 15 минут в раствор добавляли пероксид водорода объемом 1,5 мл.

Для стабилизации активного компонента катализатора (железа), глину подвергали термообработке. Для этого проводили прокалывание глины в атмосфере воздуха при 500°C. Время прокалывания составляло 4 ч.

Текстурные характеристики образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при

температуре 77 К, полученных на объемметрической установке Nova 1200e (Quantachrome, США).

При помощи ситового анализа образец глины разделяли на 2 фракции с размером частиц 0,2-0,1 мм и 0,5-0,2 мм.

По окончании процесса катализа раствор фильтровали с помощью фильтровальной бумаги марки «Синяя лента». Определение концентрации красителя азорубина в растворе проводилось на спектрофотометре «ЮНИКО 1201» при длине волны 517 нм.

Эффективность очистки водных растворов от азорубина оценивали по степени обесцвечивания  $X$ , %, которую рассчитывали по формуле (1), где  $C_{a0}/C_a$  – начальная/конечная концентрация иона металла, мг/л:

$$X = \frac{C_{a0} - C_a}{C_{a0}}, (1)$$

### Результаты и их обсуждение

Исследованные текстурные характеристики образца глины Белгородского месторождения приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Текстурные характеристики глины месторождения «Поляна» (Белгородская область)

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{микро}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{ме}$ , нм
Белгородская глина	64,1	0,078	0,01	4,0

Были получены экспериментальные данные каталитического процесса очистки водных растворов от органического красителя азорубина в присутствии образца глины Белгородского месторождения с различными размерами частиц (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты эксперимента каталитической очистки водных растворов, содержащих краситель азорубин в зависимости от размера частиц глины Белгородского месторождения

Время, мин	0,1-0,2 мм		0,2-0,5 мм	
	D	C, мг/л	D	C, мг/л
0	0,828	23,00	0,828	23
10	0,476	13,22	0,361	10,028
20	0,466	12,94	0,210	5,833
30	0,235	6,53	0,200	5,556
40	0,084	2,33	0,150	4,167
50	0,015	0,42	0,009	0,25
60	0,005	0,14	0,000	0,01
70	0,001	0,03	0,000	0,01

Условия эксперимента:  $C(азорубина) = 23$  мг/л,  $m(катализатора) = 1,5$  г;  $V(H_2O_2) = 1,5$  мл каждые 15 минут;  $pH = 3,0$

Каталитический процесс на образце глины Белгородского месторождения идет достаточно быстро вне зависимости от размеров частиц. По истечению 50 минут катализа концентрация красителя азорубина уменьшилась с 23 мг/л до 0,25 и 0,40 мг/л в присутствии частиц глины с размерами 0,1-0,2 и 0,2-0,5 мм соответственно. После 70 минут каталитического процесса концентрация азорубина уменьшилась до 0,01-0,03 мг/л на обеих фракциях.

На рисунке 1 представлена зависимость степени обесцвечивания раствора азорубина от продолжительности каталитического процесса в присутствии образца глины «Поляна» Белгородского месторождения с различными размерами частиц: диаметры частиц одной фракции составляла 0,1-0,2 мм, а второй фракции – 0,2-0,5 мм.

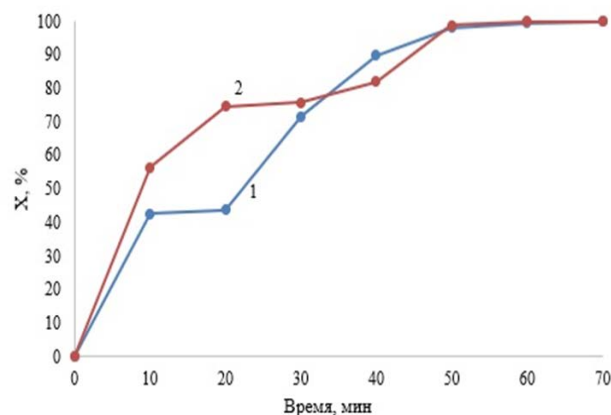


Рисунок 1 – Зависимость степени обесцвечивания раствора азорубина от продолжительности каталитического процесса в присутствии катализатора глины Белгородского месторождения с размерами частиц: 1- 0,1-0,2 мм; 2 – 0,2-0,5 мм

Условия:  $C(азорубина) = 23$  мг/л,  $m(катализатора) = 1,5$  г;  $V(H_2O_2) = 1,5$  мл каждые 15 минут;  $pH = 3,0$

Опираясь на результаты эксперимента (таблица 2, рисунок 1), можно сделать вывод, что извлечение органического красителя азорубина каталитическим методом проходит эффективно: степень обесцвечивания растворов достигает 99% после 60 минут процесса.

### Заключение

Таким образом, была показана возможность каталитического извлечения органического красителя азорубин из водных растворов при применении катализатора Белгородского происхождения «Поляна» с содержанием монтмориллонита 50–60%.

Установлено, что исследованный размер частиц катализатора никак не влияет на эффективность процесса водного раствора азорубина – на обеих фракциях глины (0,1-0,2, 0,2-0,5 мм) катализ проходил эффективно.

### Список литературы

- Gürses Ahmet, Açıkyıldız Metin, Güneş Kübra, Gürses M. Sadi. Dyes and Pigments, Classification of Dye and Pigments. // Springer Briefs in Molecular Science. – 2016. – Chapter 3. – P. 31–45.
- Конькова Т. В., Просвирина И. П., Алехина М. Б., Скорникова С. А. Кобальтсодержащие катализаторы на основе  $Al_2O_3$  для окислительной деструкции органических красителей в водной фазе // Кинетика и катализ. – 2015. – №2. – С. 207-213.
- Папкина М. В., Алехина М. Б., Конькова Т. В. Высококремнистые цеолиты – носители катализатора процесса Фентона для очистки сточных вод // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25, № 8 (124). – С. 53-58.

УДК 553.611.6; 66.097

Чечерина А.Ю., Стоянова А.Д., Конькова Т.В.

## ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЙ КРАСИТЕЛЬ И ГЛИНУ ТАГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Чечерина Анастасия Юрьевна**, студент 4 курса бакалавриата кафедры ТНВ и ЭП.

**Стоянова Алёна Дмитриевна**, к.т.н., старший преподаватель кафедры ТНВ и ЭП; [milyutina\\_alena\\_rhtu@mail.ru](mailto:milyutina_alena_rhtu@mail.ru).

**Конькова Татьяна Владимировна**, д.т.н., доцент, профессор кафедры ТНВ и ЭП.

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

[125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20](#)

*Экспериментально изучен каталитический процесс очистки водного раствора от органического красителя азорубин по реакции Фентона. В качестве катализатора в исследовании использовался образец глины Таганского месторождения (Республика Казахстан) с размерами частиц 0,1-0,5 мм. Показаны результаты процесса электрофлотационного извлечения частиц глины в присутствии катионного поверхностно-активного вещества (10 мг/л), флокулянта катионной природы Superfloc C-496 (10 мг/л) и коагулянта  $Fe_2(SO_4)_3$  (5 мг/л).*

**Ключевые слова:** катализ, электрофлотация, катализатор, монтмориллонит, степень обесцвечивания, степень извлечения, органический краситель, азорубин.

## INVESTIGATION OF THE CATALYSIS EFFICIENCY FOR THE PURIFICATION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF THE AZORUBIN DYE IN THE PRESENCE OF CLAY FROM THE BELGOROD DEPOSIT

Checherina Anastasia Yurievna, Kon'kova Tatyana Vladimirovna, Stoyanova Alyona Dmitrievna

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

*The catalytic process of purification of an aqueous solution from the organic dye azorubin was experimentally studied by the Fenton reaction. A sample of clay from the Tagansky deposit (Republic of Kazakhstan) with a particle size of 0.1-0.5 mm was used as a catalyst. The results of the electroflotation extraction of clay particles in the presence of a cationic surfactant (1 mg/l), a cationic flocculant Superfloc C-496 (1 mg/l) and a coagulant  $Fe_2(SO_4)_3$  (1 g/l) are shown.*

**Keywords:** catalysis, electroflotation, catalyst, montmorillonite, degree of discoloration, degree of extraction, organic dye, azorubin.

Красители имеют широкий спектр применения в бумажной, текстильной, лакокрасочной, косметической, пищевой и других промышленности [1]. С каждым годом мировой рынок красителей увеличивается из-за возрастающей потребности использования в различных отраслях, начиная от текстиля и заканчивая лакокрасочными материалами.

Задача обеспечения эффективной очистки воды и ее повторного использования (для орошения, полива полевых культур, технических операций на предприятиях промышленности и некоторых бытовых применений) является несомненно приоритетной задачей. В зависимости от типов загрязнений, сточные воды нуждаются в том или ином методе очистки, часто способы избавления от загрязнителей комбинируются. С целью уменьшения времени и затрат, методы можно между собой комбинировать и проводить одновременно.

Многие исследования показывают, что каталитический процесс Фентона является эффективным и экономичным методом очистки сточных вод от красителей, так как образуются активные гидроксильные радикалы, в результате взаимодействия пероксида водорода с ионами переходных металлов (Fe, Mn, Cu, Co). Условия

проведения процесса очистки должны не только обеспечивать приемлемый уровень очистки стоков, но и быть экономически выгодными [2].

Для более эффективной очистки сточных вод от взвешенных и коллоидных частиц применяется метод электрофлотационного извлечения [3]. Суть данного метода заключается в извлечении частиц за счет их прилипания к пузырькам газа  $H_2$  и  $O_2$ , образующихся на электродах при пропускании постоянного электрического тока через сточную воду.

Целью настоящей работы является исследование эффективности физико-химических методов (катализ и электрофлотация) для очистки водных растворов, содержащих органический краситель азорубин и глиняный катализатор Таганского месторождения.

### Материалы и методика

В работе в качестве катализатора были использованы две фракции образца глины Таганского месторождения (Республика Казахстан) с содержанием монтмориллонита 90–95% с размерами частиц 0,1-0,2 мм и 0,2-0,5 мм. Текстуальные характеристики образца глины представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Текстульные характеристики глины Таганского месторождения (Республика Казахстан)

Образец	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>ме</sub> , нм
Таганская глина	79,2	0,056	0,02	4,1

Каталитическая очистка водных растворов от органического красителя азорубин глиной Таганского месторождения осуществлялась при помощи катализа по реакции Фентона в термостатическом реакторе с мешалкой. В качестве окислителя использовали пероксид водорода.

Для эксперимента использовали объем раствора 300 мл, концентрация красителя составляла 23 мг/л, масса катализатора – 1,5 г, pH = 3. Каждые 15 минут в раствор добавляли пероксид водорода объемом 1,5 мл.

Для стабилизации активного компонента катализатора (железа), глину подвергали термообработке. Для этого проводили прокаливание глины в атмосфере воздуха при 500°C. Время прокаливания составляло 4 ч.

По окончании процесса катализа раствор фильтровали с помощью фильтровальной бумаги марки «Синяя лента». Определение концентрации красителя азорубина в растворе проводилось на спектрофотометре «ЮНИКО 1201» при длине волны 517 нм.

Эффективность очистки водных растворов от азорубина оценивали по степени обесцвечивания X, %, которую рассчитывали по формуле (1), где C<sub>а0</sub>/C<sub>а</sub> – начальная/конечная концентрация иона металла, мг/л:

$$X = \frac{C_{a0} - C_a}{C_{a0}}, (1).$$

Очистку водных растворов от частиц катализатора проводили методом электрофлотации в непроточном электрофлотаторе с нерастворимым анодом ОРТА [3].

В процессе исследований в качестве добавок использовали коагулянт Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, катионное поверхностно-активное вещество (ПАВ) Катинол, флокулянт - Superfloc C-496 (полиакриламид).

Эксперимент проводили с использованием водного раствора в присутствии фонового электролита 2,5 мг/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при комнатной температуре (20±2°C) при pH 7,0. Концентрация Катинола – 10 мг/л, концентрация Superfloc C-496 – 10 мг/л, концентрация Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – 5 мг/л. Объемная плотность тока – 0,2 А/л. Контроль pH осуществляли с помощью индикаторной бумаги.

Эффективность процесса извлечения частиц глины из раствора оценивали по степени извлечения α (%), которую рассчитывали по формуле (2), где C<sub>исх</sub>/C<sub>кон</sub> – исходная/конечная концентрация частиц глины, мг/л:

$$\alpha = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{C_{исх}} * 100\%, (2)$$

### Результаты и их обсуждение

Были получены экспериментальные данные каталитического процесса очистки водных растворов от органического красителя азорубина в присутствии образца глины Таганского месторождения с различными размерами частиц (таблица 2).

Таблица 2 – Кинетическая зависимость степени обесцвечивания (X, %) водного раствора, содержащего органический краситель азорубин, от размера частиц глины Таганского месторождения

Размер частиц, мм	Степень обесцвечивания X, %								
	0 мин	10 мин	20 мин	30 мин	40 мин	50 мин	60 мин	70 мин	80 мин
0,1-0,2	0	21	39	63	83	90	99	99	99
0,2-0,5	0	21	36	63	65	95	96	96	96

Условия эксперимента: C(азорубина) = 23 мг/л, m(катализатора) = 1,5 г; V(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 1,5 мл каждые 15 минут; pH = 3,0, время катализа 80 минут

Каталитический процесс на образце глины Таганского месторождения проводился в течении 80 минут. Вне зависимости от размера частиц глины, процесс протекает эффективно – степень обесцвечивания 90-95% достигается по истечению 50 минут катализа. Стоит отметить, что увеличение размеров частиц глины до 0,2-0,5 мм приводит к торможению процесса: после 40 минут катализа степень обесцвечивания достигает 65%, тогда как при использовании частиц размером 0,1-0,2 мм увеличивает степень обесцвечивания до 83% за то же время. Это связано с тем, что катализ после 30 минут лимитируется внутренней диффузией в образце глины, тогда как вначале он протекает на внешней поверхности катализатора.

Максимальная степень обесцвечивания 96-99% достигается через 60 минут каталитического процесса для обеих фракций образца глины.

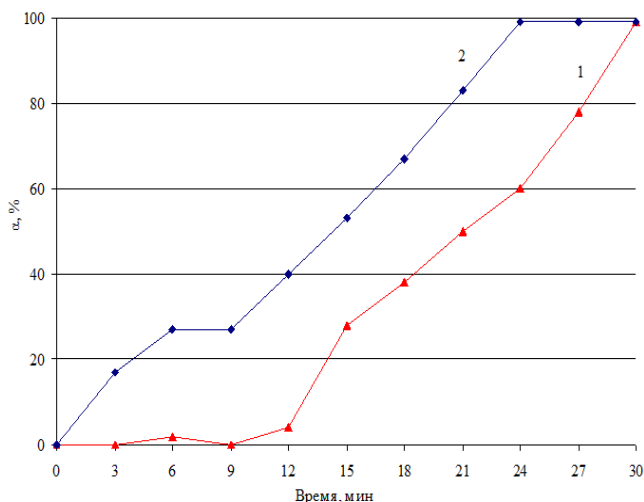
После каталитической очистки водных растворов, содержащих краситель азорубин, проводилась дополнительная очистка этих же растворов, но от частиц глины методом электрофлотации.

Было установлено, что электрофлотация частиц глины в отсутствие добавок проходила не эффективно – степень извлечения достигала 2-4%. В связи с этим, были проведены эксперименты по извлечению частиц глины различных размеров методом электрофлотации в присутствии коагулянта, флокулянта и ПАВ.

На рисунке 1 представлена зависимость степени извлечения α, % от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии



образца глины Таганского месторождения с различными размерами частиц: диаметры частиц одной фракции составляла 0,1-0,2 мм, а второй фракции – 0,2-0,5 мм.



**Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения частиц глины Таганского месторождения различного размера (1- 0,1-0,2 мм, 2 – 0,2-0,5 мм) из водного раствора в присутствии коагулянта  $Fe_2(SO_4)_3$ , флокулянта Superfloc C-496 и катионного ПАВ Катинол от продолжительности электрофлотационного процесса.**

Условия эксперимента: pH = 7,5;  $i_v = 0,13$  А/л;  $\tau = 30$  минут; C ( $Na_2SO_4$ ) = 2,5 мг/л; C ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) = 5 мг/л; C (Superfloc C-496) = 10 мг/л; C (Катинол) = 10 мг/л

Анализируя результаты эксперимента (рисунок 1), можно сделать вывод, что электрофлотационное извлечение частиц глины протекает эффективно. Однако процесс недостаточно интенсивный, в особенности при извлечении частиц размером 0,1-0,2

мм: максимальная степень извлечения 99% достигается после 30 минут процесса. Максимальная степень извлечения 99% частиц глины размерами 0,2-0,5 мм достигается после 25 минут процесса.

### Заключение

Таким образом, была показана возможность каталитического извлечения органического красителя азорубин из водных растворов с использованием катализатора Таганского происхождения (Республика Казахстан) с содержанием монтмориллонита 90-95%. Размеры частиц глины достигали 0,1-0,5 мм.

Установлено, что размер частиц катализатора никак не влияет на эффективность процесса водного раствора азорубина – на обеих фракциях глины (0,1-0,2, 0,2-0,5 мм) катализ проходил эффективно.

Электрофлотационное извлечение частиц глины показало, что процесс протекает эффективно, но недостаточно интенсивно – степень извлечения достигала 99% за 25-30 минут электрофлотации.

### Список литературы

1. Gürses Ahmet, Açıkyıldız Metin, Güneş Kübra, Gürses M. Sadi. Dyes and Pigments, Classification of Dye and Pigments. // Springer Briefs in Molecular Science. – 2016. – Chapter 3. – P. 31–45.
2. Папкина М. В., Алехина М. Б., Конькова Т. В. Высококремнистые цеолиты – носители катализатора процесса Фентона для очистки сточных вод // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25, № 8 (124). – С. 53-58.
3. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий [Текст] / Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. и др.: Под ред. Колесников В.А. – М.: Химия, 2007. – 304 с.



УДК 546.655: 54-44

Шелепин И.В., Загайнов И.В., Либерман Е.Ю.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Cu-Mn-M-Ce-O (M = Bi, Ti, Sn) ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

**Шелепин Иван Владимирович**, студент 2 курса магистратуры факультета технологий неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: [ivan.shelepin@yandex.ru](mailto:ivan.shelepin@yandex.ru);

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

**Загайнов Игорь Валерьевич**, к.х.н., с.н.с., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва Россия.

**Либерман Елена Юрьевна**, к.х.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*Твердые растворы на основе диоксида церия, допированные Cu, Mn и третьим допантом, были синтезированы методом соосаждения с последующим прокаливанием при температуре 500°C. Проведена характеристика образцов различными методами: РФА, ПЭМ, Рамановской спектроскопии, низкотемпературная адсорбция азота и др. Показано, что все полученные порошки твердых растворов имеют кубическую флюоритную структуру диоксида церия. Исследована каталитическая активность растворов Cu-Mn-M-Ce-O (M = Bi, Ti, Sn). Катализатор  $Cu_{0.08}Mn_{0.02}Sn_{0.05}Ce_{0.85}O_2$  имеет самую низкую температуру окисления CO ( $T_{100\%} = 160^\circ C$ ).*

**Ключевые слова:** диоксид церия; твердый раствор; наночастицы; окисление СО.

## INVESTIGATION OF CHARACTERISTICS OF SOLID SOLUTION Cu-Mn-M-Ce-O (M = Bi, Ti, Sn) FOR LOW TEMPERATURE OXIDATION OF CO

Shelepin I.V., Zagaynov I.V.\*, Liberman E.Yu.

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

\*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Moscow, Russia

*Ceria-based solid solutions doped with Cu, Mn and the third dopant were synthesized by co-precipitation method, followed by calcination at 500°C. Characterization of the synthesized samples was carried out using various methods: XRD, TEM, Raman spectroscopy, low-temperature nitrogen adsorption et al. All obtained powders of solid solutions have a cubic fluorite structure of ceria. The catalytic activity of the Cu-Mn-M-Ce-O (M = Bi, Ti, Sn) solutions was carried out. The catalyst  $Cu_{0.08}Mn_{0.02}Sn_{0.05}Ce_{0.85}O_2$  has the lowest CO oxidation temperature ( $T_{100\%} = 160^\circ C$ ).*

**Keywords:** ceria; solid solution; nanoparticles; CO oxidation.

В настоящее время все большее внимание привлекают гетерогенные катализаторы на основе сложных оксидов, содержащих редкоземельные и переходные металлы. Эти катализаторы обладают улучшенными каталитическими характеристиками, стабильной структурой в широком диапазоне температур и высокой подвижностью кислорода. Дефектная структура, обеспечивающая высокую подвижность кислорода в решетке и интенсифицирующая процессы окисления, является необходимым требованием. Диоксид церия выбран в качестве катализатора для исследований окисления из-за высокой подвижности кислородных вакансий, связанной с его кристаллической структурой флюорита. Это связано с его уникальными окислительно-восстановительными свойствами и высокой емкостью хранения кислорода (OSC), что позволяет ему быстро переключать степень окисления между  $Ce^{4+}$  и  $Ce^{3+}$  в стабильной структуре флюорита. Для регулирования каталитической активности и стабильности, его допируют оксидами других металлов. Допанты со схожими или меньшими радиусами инкорпорируются в решетку  $CeO_2$ , при этом возрастает количество кислородных вакансий, что

приводит к увеличению каталитической активности [1, 2].

Высокой активностью обладают системы Cu-Mn-Ce-O. Известно, что допирование медью или марганцем приводит к синергетическому эффекту – снижению температуры каталитической реакции и уменьшению энергии активации, поэтому они считаются активными и перспективными допантами [3, 4]. По-видимому, дальнейшее допирование третьим металлом также должно повлиять на активность систем.  $Bi^{3+}$ [5],  $Ti^{4+}$ [6],  $Sn^{2.4+}$ [7] были предложены среди рассмотренных элементов как изовалентные, гетеровалентные и изо-/гетеровалентные с эффектом «переключения» (ионы висмута в твердом растворе всегда присутствовали в виде  $Bi^{3+}$ ). Твердые растворы на основе диоксида церия и этих допантов хорошо зарекомендовали себя в процессах окисления CO,  $CH_4$ , а также в фотокатализе.

В данной работе были синтезированы системы  $Cu_{0.08}Mn_{0.02}M_xCe_{0.9-x}O_2$  (M = Bi, Ti, Sn) методом соосаждения с последующим прокаливанием при температуре 500°C. Проведена характеристика синтезированных катализаторов следующими

методами: РФА (ДРОН-3М,  $\text{CuK}_\alpha$  излучение), ПЭМ (Omega Leo-912AB), Рамановская спектроскопия (Horiba LabRAM Evolution, комнатная температура, 532 нм), низкотемпературная адсорбция азота (TriStar 3000 Micromeritics, ВЕТ-ВЖН при 77К), газовая хроматография и т.д. Каталитическую активность образцов (масса 0.3 г) в реакции окисления СО исследовали в проточном реакторе. Измерение концентраций монооксида углерода, кислорода и азота на выходе реактора проводили с помощью газового хроматографа Varian 450GC с детектором по теплопроводности (ДТП). Используемая модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%): СО – 1;  $\text{O}_2$  – 2;  $\text{N}_2$  – 97. Испытания проводили при объемном расходе газовой смеси 60 мл/мин в интервале температур 20 – 500°C.

Как показали ранее проведенные исследования [3, 4, 8], оптимальное соотношение меди и марганца было  $\text{Cu/Mn}=4$ , при этом их общее количество не должно превышать 10 – 15 мол.%, что соответствует твердому раствору состава  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ .

Основываясь на этом, были синтезированы новые твердые растворы  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{M}_x\text{Ce}_{0.9-x}\text{O}_2$ , где М – Bi, Ti, Sn. Применение данных допантов способствует увеличению подвижности кристаллической решетки диоксида церия, а также, соответственно, улучшить его свойства. Образование твердых растворов подтверждено результатами экспериментов по РФА (рис. 1). Дифрактограммы образцов, прокаленных при 500°C, показали отсутствие кристаллических пиков других фаз. Средний размер кристаллитов существенно не изменялся и варьировался в диапазоне 5–10 нм. Образование единственной фазы – твердого раствора со структурой флюорита, также было подтверждено результатами электронной дифракции SAED («selected area electron diffraction» – локальная дифракция электронов). Согласно ПЭМ, образцы имеют агломерированную структуру. Отдельные близкие к сферическим наночастицы имели размер около 4–10 нм, что соответствует размеру кристаллитов, рассчитанных по уравнению Шеррера.

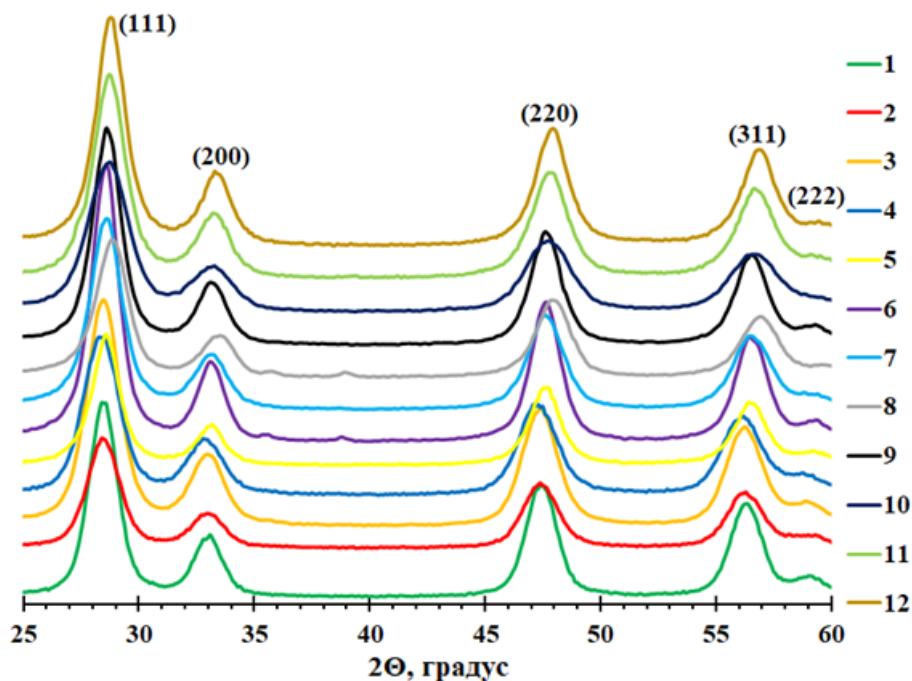


Рисунок 1. Дифрактограмма образцов, прокаленных при 500°C (1 –  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Bi}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ , 2 –  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Bi}_{0.10}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_2$ , 3 –  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Bi}_{0.15}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$ , 4 –  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Bi}_{0.20}\text{Ce}_{0.70}\text{O}_2$ , 5 –  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Ti}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ , 6 –  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Ti}_{0.10}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_2$ , 7 –  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Ti}_{0.15}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$ , 8 –  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Ti}_{0.20}\text{Ce}_{0.70}\text{O}_2$ , 9 –  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sn}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ , 10 –  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sn}_{0.10}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_2$ , 11 –  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sn}_{0.15}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$ , 12 –  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sn}_{0.20}\text{Ce}_{0.70}\text{O}_2$ )

Образцы имеют кривые адсорбции IV типа с петлей гистерезиса, указывающие на наличие мезопор в системах. Удельная площадь поверхности ( $S_{уд}$ ) синтезированных образцов больше соответствующих значений исходных оксидов, что особенно заметно при добавлении титана. При изменении количества висмута и олова значения  $S_{уд}$  практически не меняется, в отличие от ранних работ, где она постепенно уменьшается, а в случае титана – незначительно увеличивается. Чтобы допант был эффективен при стабилизации площади поверхности, он должен быть прочно связан с кристаллической

решеткой, помогая снизить поверхностную подвижность диоксида церия. Однако, как видно, общий объем пор уменьшается с введением допанта, за исключением образца 7, который также имеет наибольшую поверхность. По-видимому, это связано с пористой структурой: распределение пор по размерам показывает, что образцы обладают мономодальной мезопористой структурой с узким диапазоном размеров пор 2-10 нм. Однако образец 7 также имеет значительную долю пор более 15 нм, что вызывает увеличение объема пор.

Исследование каталитической активности образцов определяли в модельной реакции окисления CO. Конверсия монооксида углерода увеличивается с повышением температуры, и кривые имеют S-образный тип (рис. 2). Как видно, системы, содержащие небольшое количество третьего допанта, увеличивают активность катализаторов. Дальнейшее повышение содержания допанта приводит к снижению активности. По-видимому, это связано с уменьшением количества более активных меди и марганца в приповерхностных слоях. Температуры полной конверсии для наиболее активных

катализаторов составили: 160°C (образец 9,  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sn}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ ), 170°C (образец 5,  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Ti}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ ), 192°C (образец 1,  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Bi}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ ), а для модельного образца  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$  – 215°C. Это означает, что небольшая добавка допанта приводит к положительному эффекту, а дальнейшее увеличение приводит к снижению активности за счет «разбавления» активной поверхности менее активными каталитическими центрами (Sn, Ti и Bi заменяют Cu и Mn).

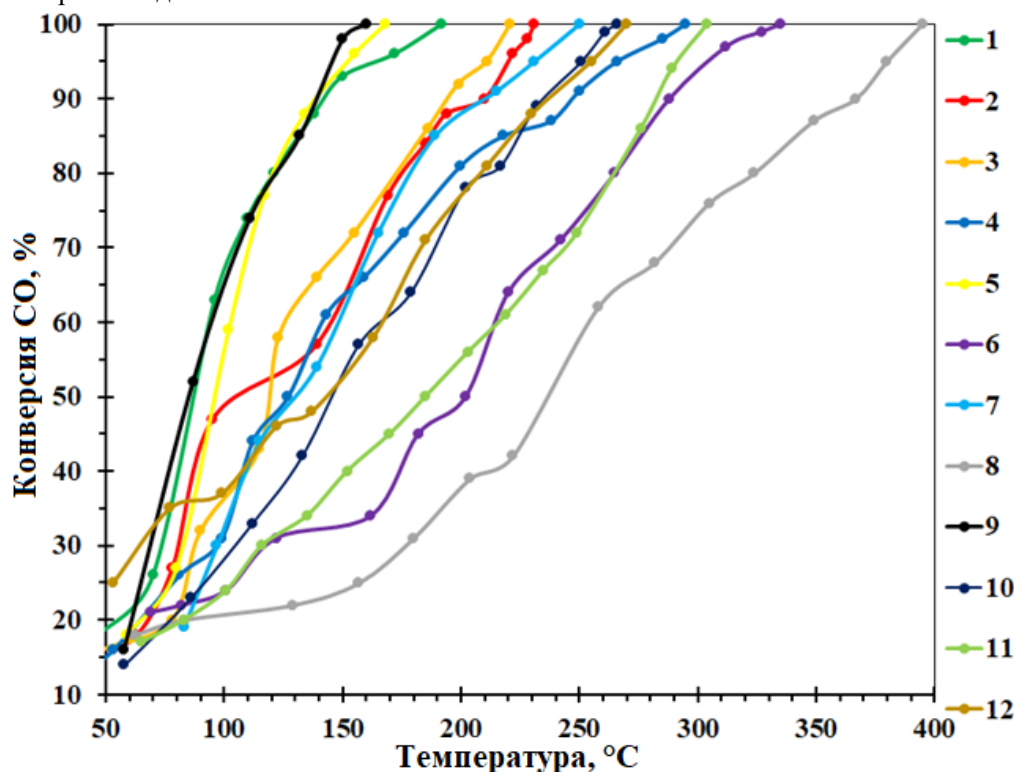


Рисунок 2. Каталитическая активность образцов в реакции окисления CO

В результате данной работы были получены стабильные и перспективные катализаторы окисления CO на основе диоксида церия. Среди катализаторов система  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sn}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$  имеет наилучшую каталитическую активность. Разработанные катализаторы в дальнейшем могут быть использованы в качестве носителей активного компонента или для эксплуатации в качестве катализаторов в среднетемпературных режимах.

#### Список литературы

1. Trovarelli A. Catalysis by Ceria and Related Materials. – 2-nd edition – London: Imperial College Press, 2013. – 888 p.
2. Zagaynov I.V. et al. Ceria-based solid solutions for environmental application // IOP conf. ser.: Mater. Sci. Eng. – 2020. – V. 848. – P. 012098.
3. Zagaynov I.V., Naumkin A.V., Grigoriev Yu.V. Perspective intermediate temperature ceria based catalysts for CO oxidation // Appl. Cat. B. – 2018. – V. 236. – P. 171-175.
4. Zagaynov I. V. et al. Gd-Bi-M-Ce-O (M= Cu, Zr, Ni, Co, Mn) ceria-based solid solutions for low temperature CO oxidation // Ceram. – 2021. – V. 47. – №. 6. – P. 8142-8149.
5. Bourja L. et al. Structural, microstructural and surface properties of a specific  $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  multiphase system obtained at 600°C // J. Solid State Chem. – 2011. – V. 184. – №. 3. – P. 608-614.
6. Deng W. et al. Low temperature catalytic combustion of 1, 2-dichlorobenzene over  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  mixed oxide catalysts // Appl. Cat. B. – 2016. – V. 181. – P. 848-861.
7. Vasile A. et al. Electrical and catalytic properties of cerium-tin mixed oxides in CO depollution reaction // Appl. Cat. B. – 2013. – V. 140. – P. 25-31.
8. Zagaynov I.V., Konovalov A.A., Koneva E.A. Investigation of structure and morphology of Cu-Mn-Zr-Ce-O solid solutions // Lett. Mater. – 2018. – V. 8. – P. 135-139.

УДК 661.152.3

Шмелева А.А., Почиталкина И.А.

## ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ОБОСНОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ

Шмелева Анна Андреевна – студентка 4-ого курса кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; annashmel15899@mail.ru.

Почиталкина Ирина Александровна – доктор химических наук, профессор кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; pochitalkina@list.ru.

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

*В статье рассмотрены перспективы сухого и мокрого обогащения представительного образца фосфорита Вятско-Камского месторождения, приведены результаты фракционного и химического состава образца, а также методы определения основных компонентов.*

*Ключевые слова: фосфатное сырье, сухое обогащение, фракционный состав, химический состав, Вятско-Камское месторождение.*

## STUDY OF THE COMPOSITION OF NATURAL CALCIUM PHOSPHATES AND SUBSTANTIATION OF THE PROSPECTS OF THEIR ENRICHMENT AND PROCESSING

Shmeleva A.A., Pochitalkina I.A.

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

*The article discusses the prospects for dry and wet enrichment of a representative sample of phosphorite from the Vyatka-Kama deposit, presents the results of the fractional and chemical composition of the sample, as well as methods for determining the main components.*

*Key words: phosphate raw materials, phosphate ores, dry and wet dressing, Vyatka-Kama deposit, Vyatka-Kama phosphorite.*

**Введение**

Темпы роста химической промышленности и производства фосфорных удобрений увеличиваются с каждым годом (рис. 1) [1]. Это обусловлено ростом численности населения и необходимостью их обеспечения продуктами питания. Россия занимает 4-е место в мире по разведанным запасам фосфатного сырья, на базе которого разработаны и совершенствуются технологии получения фосфорсодержащих удобрений. Выпускаемая продукция активно экспортируется по всему миру и используется внутри страны. Увеличение производства фосфорных удобрений в России происходит за счет модернизации действующих схем и введения в эксплуатацию новых.

Основным источником сырья для производства фосфорсодержащих удобрений

являются апатитовые и фосфоритовые руды. В нашей стране на сегодняшний день активно перерабатываются апатитовые руды, поскольку содержат большее количество целевого компонента –  $P_2O_5$ . Однако, источники богатого сырья истощаются, что приводит к рассмотрению перспективы использования более бедных руд – фосфоритов. Вятско-камское месторождение фосфоритов является одним из самых крупных на территории РФ. Его площадь составляет 1,9 тыс. км<sup>2</sup>, а запасы сырья оцениваются в 2,1 млрд.т. Несмотря на это, вятско-камский фосфорит (ВКФ) до сих пор не перерабатывается промышленным способом, поскольку рудный массив отличается нестабильным химическим составом [1].

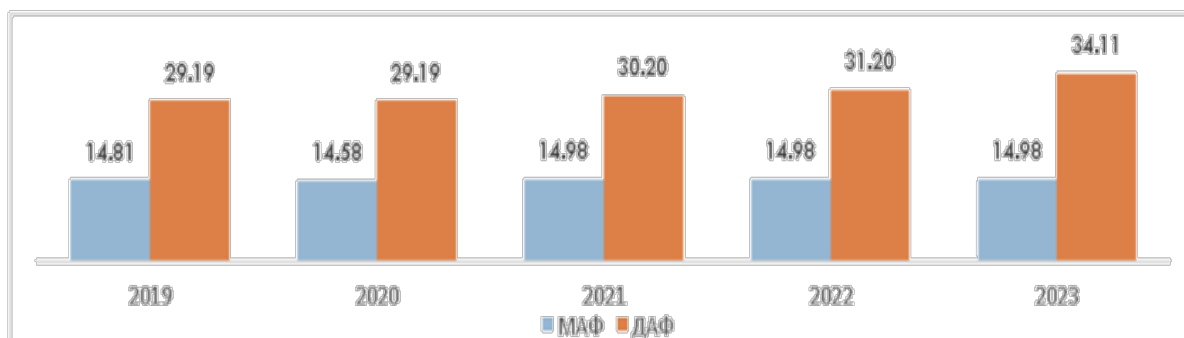


Рисунок -1. Прогноз изменения мировых мощностей по производству фосфорсодержащих удобрений, млн тонн д. в [1].

Целью работы являлось исследование фракционного и химического состава образца для обоснования перспективности его обогащения. В задачу работы входило определение фракционного состава исследуемого образца в процессе его обогащения сухим и мокрым способом, и определение химического состава выделенных фракций.

#### Экспериментальная часть

Для исследования была взята представительная проба полидисперсного образца

ВКФ, который представляет из себя мелкодисперсный порошок серого цвета. Исходный образец был классифицирован с помощью сухого и мокрого обогащения на следующие фракции: +0,18; -0,18+0,15; -0,15+0,1; -0,1+0,074; -0,07+0,05; -0,05+0,036; -0,036.

Результаты классификации приведены в таблице 1. Следует отметить, что фракционный состав образца не соответствует ГОСТ 5716-74.

Таблица – 1. Результаты фракционирования исследуемого образца ВКФ.

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7
Фракция	+0,18	-0,18+0,15	-0,15+0,1	-0,1+0,074	-0,07+0,05	-0,05+0,036	-0,036
Выход, % (СФ)	9,7	2,7	16,8	14,5	16,3	7,2	32,9
Выход, % (МФ)	8,7	2,0	14,5	11,5	10,2	3,7	49,4

СФ и МФ – сухое и мокрое фракционирование.

После сухого фракционирования был проведен химический анализ каждой выделенной фракции на основные компоненты:  $P_2O_5$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $(Fe/Al)_2O_3$ ,  $SiO_2$ . Результаты эксперимента приведены в таблице 2.

Для извлечения фосфора отбирали по 2 г каждой фракции, разложение производили смесью соляной и азотной кислот в соответствии с ГОСТ в течение ~1 часа [2].

#### Приборы и реактивы:

Фотоэлектроколориметр КФК-3-01;

Бюретка ГОСТ 20292-74, вместимостью 25 мл;

Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72;

Кислота азотная ГОСТ 4461-67, плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> и разбавленная 1:2;

Растворы для определения фосфорных соединений:

Аммоний ванадиевокислый мета ГОСТ 9336-75, ч.д.а.;

Аммоний молибденовокислый ГОСТ 3765-72, 5%-ный;

Реактив на фосфат;

Раствор сравнения – дистиллированная вода [2].

После разложения осадок отделяли фильтрованием, а фильтрат подвергался химическому анализу.

1. Титриметрический анализ на содержание ионов  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$

#### Реактивы:

Хлорид железа III, 5%-ый раствор. Растворяют 5 г  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$  в воде и разбавляют водой до 100 мл;

Аммиак, 1:1;

Ацетат натрия, 10%-ый раствор. 10 г  $CH_3COONa$  растворяют в 90 мл воды;

Гидроксид натрия, 20 %-ый раствор. 20 г  $NaOH$  растворяют в 80 мл воды;

Аммиачный буфер, pH = 8÷10;

Индикатор ЕТОО 1%;

Индикатор MRX 1%;

$(NH_2)_2C_2O_4$ , раствор 4%-ый;

ЭДТА, раствор 0,05 н;

$MgSO_4$ , фиксонал, 0,05 н [3].

2. С помощью комплексонометрического метода анализа определяли содержание оксидов алюминия и железа (III).

#### Реактивы:

Аммиак, 1:1;

ЭДТА, раствор 0,05 н;

Ацетатный буфер, pH=4,6÷4,9,

Сульфосалициловая кислота;

Железоаммонийные квасцы [3].

Результаты определения содержания основных компонентов приведены в таблице 1.

Таблица – 2. Химический состав выделенных фракций (СФ)

№ фракции	Содержание, %						
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	пр. примеси
1	23,90	41,35	0,49	4,27	3,29	13,9	12,8
2	23,50	40,66	0,49	4,19	3,23	12,3	15,9
3	25,20	43,59	0,52	4,50	3,47	14,1	9,2
4	21,60	37,37	0,45	3,86	2,97	13,9	11,1
5	20,97	36,28	0,44	3,76	2,88	17,1	10,9
6	20,10	33,89	0,45	3,52	2,94	19,2	11,2
7	22,43	38,80	0,46	4,02	3,09	11,1	9,3
<b>Среднее значение</b>	<b>22,53</b>	<b>38,58</b>	<b>0,45</b>	<b>3,99</b>	<b>3,07</b>	<b>14,3</b>	<b>11,4</b>

**Заключение**

Образец характеризуется достаточно равномерным распределением компонентов по фракциям, что согласуется с литературными данными о химическом составе фосфатов осадочного происхождения Полпинского, Вятско-Камского, Кимовского, Кызылкумского месторождений [4-6]. Соответственно, обогащение исследуемого образца ВКФ простейшим методом сухой классификации неперспективно, так как выделение более бедных фракций обеспечит незначительное увеличение содержания целевого компонента в обогащенном продукте – всего 5,1%.

**Список литературы**

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов российской федерации в 2019 году» / под общ. ред. Е.А. Киселева – Москва, 2020. – 494 с.
2. ГОСТ 20851.2-75 Удобрения минеральные. Методы определения фосфора. – М.: ИПК издательство стандартов. 1997 – 39 с.
3. Винник М. М., Ербанова Л. Н., Зайцев П. М., Кротова И. К., Левшина А. А., Ошерович Р.Х. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1975. - 215 с.
4. Смирнов Ю.М. О получении фосфатного сырья для производства сложных удобрений из железистых фосфоритов Егорьевского и Вятско-Камского месторождений. Смирнов Ю.М., Бражник И.С., Холомянский И.Я., Торский Г.А. / Химическая промышленность сегодня, №1. 2011, с. 18-25.
5. Богатырева Н.Н. Состав и возможные варианты переработки хвостов обогащения фосфоритов Вятско-Камского месторождения. / Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии. 2019, с. 39-42.
6. Сырчина Н.В. Глаукониты хвостов обогащения фосфоритов Вятско-Камского месторождения / Сырчина Н.В., Богатырева Н.Н., Ашихмина Т.Я., Козвонин В.А., Малышева А.В., Потапова И.А., Мельникова А.Е. / Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии. 2019, с.59-62.



## **Химическая технология электрохимических производств**

УДК 339.138:628.477.6

Строилов А.М., Щербакова Г.А., Колесников В.А.

## ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ, БАРИЯ НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОЛИОКСИХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

**Строилов Андрей Михайлович**, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

e-mail: andrestr.ru1@mail.ru

**Щербакова Галина Александровна**, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;**Колесников Владимир Александрович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

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

*В данной статье представлено исследование, посвящённое очистке сточной воды от соединений алюминия и ионов щелочноземельных металлов ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) в присутствии поверхностно-активных веществ анионной природы методом электрофлотации. Проведён сравнительный анализ влияния указанных компонентов на эффективность электрофлотационного извлечения соединений алюминия.*

**Ключевые слова:** электрофлотация, очистка воды, экология, поверхностно-активные вещества (ПАВ), полиоксихлорид алюминия, соли кальция, магния, бария

## EFFECT OF MAGNESIUM, CALCIUM, AND BARIUM IONS ON ELECTROFLOTATION EXTRACTION OF ALUMINUM POLYOXYCHLORIDE IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS

Stroilov A.M., Shcherbakova G. A., Kolesnikov V.A.

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

*This article presents a study devoted to the purification of waste water from aluminum compounds and alkaline earth metal ions ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) in the presence of anionic surfactants by electroflotation. A comparative analysis of the influence of these components on the efficiency of electroflotation extraction of aluminum compounds is carried out.*

**Keywords:** electroflotation, water purification, ecology, surfactants (surfactants), aluminum polyoxychloride, salts of calcium, magnesium, barium

Очистка сточных вод промышленных предприятий является одной из самых актуальных проблем наших дней.

Существует большой спектр методов очистки сточных вод от различных загрязнений. [1, 2, 3] Так, например, на предприятиях цветной металлургии образуются сточные воды, химический состав которых определяется видом перерабатываемого сырья и технологией его обработки. Наиболее характерными и опасными загрязнителями сточных вод выступают ионы цветных и тяжёлых металлов, а также красители и смывки. Часто, в качестве реагентов для формирования труднорастворимых осадков, в сточные воды добавляют гидроксиды магния, кальция и бария, несмотря на то, что это приводит к увеличению общего солесодержания очищенной воды и затрудняет ее использование в оборотных системах водоснабжения предприятий.

В последнее время становятся всё более популярны флотационные и электрохимические методы очистки техногенных отходов. Одним из них является электрофлотационный метод. Благодаря высокой эффективности процесса, низким энергозатратам, простоте конструкции установки, возможности автоматизации и отсутствия вторичного загрязнения воды электрофлотация внедряется в очистные сооружения по всему миру. [4, 5, 6]

Сущность электрофлотационного метода заключается в подъёме флотокомплексов на поверхность жидкости пузырьками газообразного водорода и кислорода, образующихся при электролизе сточной воды. В качестве анодов используют электрохимически нерастворимые электроды, состоящие из смешанных оксидов титана и рутения  $TiO_2 - RuO_2$ .

Данный метод эффективен при совместном использовании с коагулянтами различной природы. В данной работе был исследован алюминиевый коагулянт UltraPAC. В зависимости от pH гидроксохлорид алюминия формирует соединения, обеспечивающие эффективную адсорбцию загрязнений на высокоразвитой внутренней поверхности, очищая воды от большинства загрязнений уже на первом этапе очистки.

В качестве показателя эффективности процесса была выбрана степень извлечения полиоксихлорида алюминия  $\alpha$ , %:

$$\alpha = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{C_{исх}} * 100\%$$

где  $C_{исх}$ ,  $C_{кон}$  — соответственно исходная и конечная концентрация дисперсной фазы в водной среде, г/м<sup>3</sup>

Установлено, что влияние ионов кальция является отрицательным, а введение анионного поверхностно-активного вещества СТМл (сырые

талые масла листовые) повышает эффективность процесса очистки воды от ионов алюминия.

Проведённый анализ показал, что добавление в систему ионов кальция значительно подавляет электрофлотационный процесс, снижая степень извлечения с 82% до 35%. Введение в систему анионного ПАВ улучшает процесс извлечения полиоксихлорида алюминия, увеличивая эффективность процесса до 99% при фоновом электролите NaCl. (табл.1)

Табл.1 Влияние солей жёсткости  $Ca^{2+}$  на ЭФ процесс извлечения коагулянта  $Al(OH)_2Cl$

$\tau$ , мин	$\alpha, \% CaCl_2$		
	$CaCl_2 - 0$	$CaCl_2 - 0,1$ г/л	$CaCl_2 - 0,1$ г/л + ПАВа
5	20	5	14
10	70	7	70
20	82	35	99

Условия эксперимента:  $c(Al^{3+}) - 50$  мг/л,  $c(Ca^{2+}, Mg^{2+}) - 100$  мг/л,  $c(NaCl) - 1$  г/л,  $c(aПАВ (СТМл)) - 5$  мг/л,  $J_v - 0.4$  А/л,  $pH - 7$

Аналогичные эффекты наблюдаются для концентрации коагулянта 100 мг/л. Отрицательное влияние  $Ca^{2+}$  на электрофлотационный процесс связано с их адсорбцией на гидроксидных осадках  $Al(OH)_3$  и увеличении величины  $\zeta$ -потенциала осадка. В растворах NaCl без добавления ионов  $Ca^{2+}$   $\zeta$ - $Al(OH)_2Cl$  при  $pH=7$  составляет +6 мВ, размер частиц 31 мкм.

Исследовано влияние ионов магния на эффективность процесса электрофлотации. Как показал эксперимент (рис. 2), ионы магния также подавляют процесс, снижая степень извлечения с 82% до 13%. Добавление СТМл позволяет добиться более высокой степени очистки – 74%, в то время как для  $Ca^{2+}$  эта величина составляет 99%.

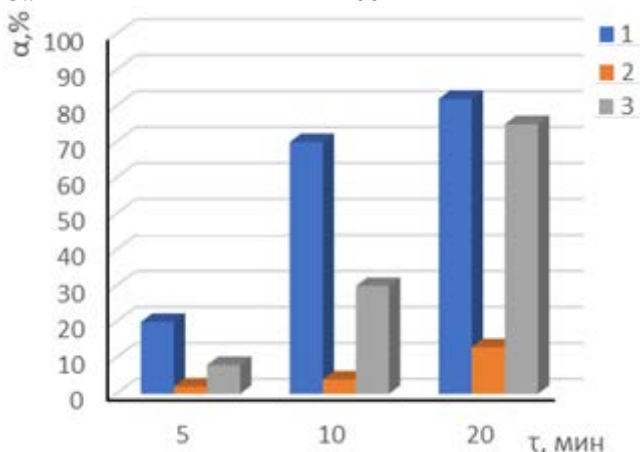


Рисунок 2. Влияние солей жёсткости  $Mg^{2+}$  на ЭФ процесс извлечения коагулянта  $Al(OH)_2Cl$

Условия эксперимента:  $c(Al^{3+}) - 50$  мг/л,  $c(MgCl_2) - 100$  мг/л,  $c(MgCl) - 1$  г/л,  $c(aПАВ (СТМл)) - 5$  мг/л,  $J_v - 0.4$  А/л,  $pH - 7$   
 1-  $c(MgCl_2) - 0$  мг/л, 2-  $c(MgCl_2) - 100$  мг/л, 3-  $c(MgCl_2) - 100$  мг/л + aПАВ

Проанализировали влияние ионов бария на эффективность извлечения полиоксихлорида алюминия. Как видно из рис. 3 ионы бария подавляют процесс электрофлотации, понижая степень извлечения с 82% до 26%. Введение анионного ПАВ позволяет добиться высокой эффективности процесса – 95%.

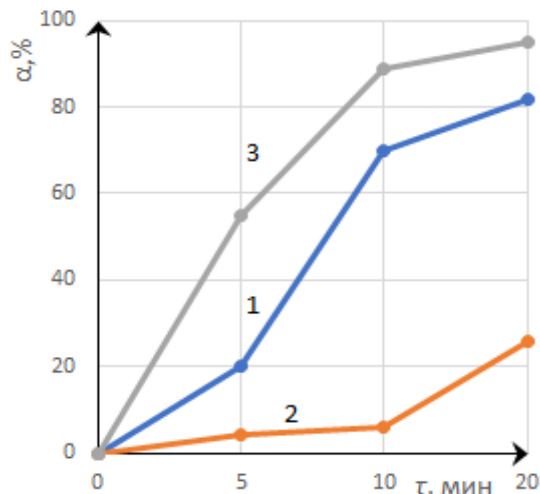


Рисунок 1. Степень электрофлотационного извлечения  $Al(OH)_2Cl$  в присутствии хлорида бария  
 Условия эксперимента:  $c(Al^{3+}) - 50$  мг/л,  $c(BaCl_2) - 100$  мг/л,  $c(NaCl) - 1$  г/л,  $c(aПАВ (СТМл)) - 5$  мг/л,  $J_v - 0.4$  А/л,  $pH - 7$

1-  $c(BaCl_2) - 0$  мг/л, 2-  $c(BaCl_2) - 100$  мг/л, 3-  $c(BaCl_2) - 100$  мг/л + aПАВ

Анализ влияния ПАВ на электрофлотационное извлечение композиции  $Al(OH)_2Cl$ -ПАВ приведён в работе [7].

Интерес к влиянию ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) на электрофлотационный процесс извлечения  $Fe(OH)_3$ , обсуждается в работе [8].

Таким образом, в ходе проведённых экспериментальных исследований было установлено, что ионы щелочноземельных металлов (магния, кальция, бария) в значительной степени подавляют процесс очистки модельных сточных вод. В то же время добавление анионного поверхностно-активного вещества в систему способствует адсорбции ПАВ на его поверхности, что делает её более гидрофобной, повышая степень электрофлотационного извлечения до 95-99% в ряде случаев.

#### Список литературы

1. Шуленина З.М., Багров В.В., Десятое А.В., Зубков А.А., Камруков А.С., Колесников В.А., Константинов В.Е., Ксенофонтов Б.С., Новиков Д.О. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность // Москва: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. 401 с.
2. Колесников А.В., Ильин В.И., Колесников В.А. Методы очистки сточных вод гальванохимических производств. Ч2. Оборудование и технологии обработки воды на промышленных объектах гальванохимического

- производства // Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева 2018. 204 С.
3. Колесников В.А., Ильин В.И., Бродский В.А., Колесников А.В. Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов. Обзор. Часть 1 // Теор. Основы хим. технологий. 2017. Т. 51. №4. С. 1-16.
  4. Колесников В.А., Ильин В.И., Колесников А.В. Электрофлотация в очистке сточных вод от нефтепродуктов, красителей, пав, лигандов и биологических загрязнений. Обзор. Часть 2 // Теор. Основы хим. технологий. 2019. Т. 53. №2. С. 205-228.
  5. Ksenofontov B.S. Wastewater treatment: Flotation kinetics and flotation machines: Monograph. Moscow: ID "FORUM": INFRA-M. 2020. 256 p.
  6. Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology. 2004. Vol. 38(1). pp. 11-41.
  7. Kolesnikov A.V., Meshalkin V.P., Davydkova T.V., Kolesnikov V.A. Scientific and Technological Foundations of Improvement of the Resource Efficiency of Electroflotation Recovery of Poorly Soluble Inorganic Compounds (Oxides, Carbides, Hydroxides) from Aqueous Electrolyte Solutions // Doklady Physical Chemistry. 2020. Vol. 494(1). pp. 133-138. DOI:10.1134/S001250162009002X
  8. Than So Htay, Maslyannikova D.V., Kheyn T.A., Kolesnikov V.A. Effect of magnesium, calcium, barium ions on the recovery of iron (III) hydroxides by electroflotation. Water: Chemistry and Ecology. 2019. № 10-12. pp. 80-85.

УДК 541.135

Тураев Д.Ю.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО РАСТВОРА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

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

*Исследована эффективность процесса дальнейшего увеличения концентрации раствора серной кислоты с концентрацией 600 г/л методом мембранного электролиза. Обнаружено, что эффективность процесса весьма низкая. Предложены способы повышения эффективности процесса.*

**Ключевые слова:** мембранный электролиз, катионообменная и анионообменная мембрана, раствор серной кислоты.

## RESEARCH OF POSSIBILITY OF RECEPTION OF THE CONCENTRATED SOLUTION OF SULFURIC ACID BY THE METHOD OF MEMBRANOUS ELECTROLYSIS

Turaev Dmitry Jurevich, scientist, doctor of science, department TNSandEP,  
e-mail: membr\_electr@mail.ru  
Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia  
125480, Moscow, street of Heroes Panfilovtsev, b. 20

*Efficiency of process of the further increase in solution strength of sulfuric acid with concentration 600 g/l a method of membranous electrolysis is investigated. It is revealed, that efficiency of process rather low. Ways of increase of efficiency of process are offered.*

**Keywords:** membranous electrolysis, cationic and anionic membrane, a sulfuric acid solution.

Производство серной кислоты претерпело сильные изменения со стороны сырья и технологического процесса. На сегодняшний день наиболее эффективный и малозатратный путь - сжигание элементарной серы и использование не содержащих драгметаллов дешевых и эффективных катализаторов для окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ . Обжиг сульфидной руды является источником  $\text{SO}_2$  для последующего получения серной кислоты. При малом содержании  $\text{SO}_2$  в отходящем газе более эффективно использовать процессы очистки и нейтрализации для предотвращения попадания  $\text{SO}_2$  в окружающую среду, чем процессы получения серной кислоты. Необходимо отметить, что, несмотря на значительное совершенствование процесса очистки и нейтрализации отходящих газов от  $\text{SO}_2$ , производство серной кислоты, а также обжиг руды при получении металлов и сгорание топлива наносят большой вред окружающей среде.

Получение раствора гидроксида натрия и раствора серной кислоты методом мембранного электролиза раствора сульфата натрия рассмотрено в [1]. При кажущейся простоте и эффективности метод не получил должного промышленного применения несмотря на наличие крупных природных источников сульфата натрия, например, залив Кара-Богаз-Гол. Также источником сульфат-ионов могут быть, после соответствующей переработки, отходы производства минеральных удобрений, а именно фосфогипс, содержащий преимущественно гипс - сульфат кальция. Большим плюсом является отсутствие необходимости улавливания токсичного хлора, как это необходимо делать при мембранном электролизе

раствора хлорида натрия. Одна из причин отсутствия промышленного применения данного метода заключается в сложности очистки раствора сульфата натрия от примеси хлорида натрия в противоположность легкой очистки раствора хлорида натрия от примеси сульфата натрия, например, с помощью хлорида бария или кальция. Другая причина заключается в том, что при мембранном электролизе хлорида натрия pH в анодном пространстве лежит в диапазоне слабокислых значений, что снижает требования к электрохимической стойкости нерастворимых анодов. При мембранном электролизе растворов сульфата натрия загрязненных примесью хлорида натрия требования к электрохимической стойкости нерастворимых анодов сильно возрастают, поскольку эти аноды будут работать в сильноокислом растворе, содержащем такие вещества как хлор, соляная кислота и побочно синтезируемые на аноде при высокой анодной плотности тока кислородсодержащие соединения хлора, являющиеся сильными окислителями в кислой среде.

Благодаря налаженной технологии получения химически стойких перфторированных сульфокатионитовых мембран в катодном пространстве без особых проблем получают раствор гидроксида натрия с концентрацией 30-35 % масс. при выходе по току 95-91% при мембранном электролизе концентрированных растворов хлорида натрия [2]. В то же время синтезу в анодном пространстве раствора серной кислоты разложением раствора сульфата натрия методом мембранного электролиза уделено недостаточно внимания. Необходимо отметить, что используя по аналогии с

разложением раствора хлорида натрия двухкамерный электролизер с катионообменной мембраной, в анодном пространстве будет получен раствор, содержащий серную кислоту и сульфат натрия. Выход по току щелочи и кислоты равен 70-80%, а концентрация продуктов 100-150 г/л, при этом, используя специальную конструкцию электролизера и газодиффузионные электроды, удельный расход электроэнергии равен 1500 кВтч на 1 т гидроксида натрия по сравнению с 2500 кВтч на 1 т гидроксида натрия при мембранном электролизе раствора хлорида натрия [1]. Но этот метод будет непригодным в тех случаях, когда требуется получить чистый раствор серной кислоты.

Разработка и совершенствование технологии производства анионообменных мембран позволила вновь вернуться к вопросу получения растворов щелочи и раствора серной кислоты разложением раствора сульфата натрия методом мембранного электролиза. Поскольку получение концентрированного раствора щелочи не вызывает особых сложностей, то внимание следует переключить на получение растворов серной кислоты повышенной концентрации. Получаемая концентрация раствора серной кислоты в 100-150 г/л [1] недостаточна для многих производств, а повышение концентрации серной кислоты упариванием ее водных растворов требует больших энергозатрат.

Повышение концентрации серной кислоты в анодном пространстве связано с процессом миграции сульфат-ионов через анионообменную мембрану. Основным конкурирующим процессом является миграция высоко подвижных катионов водорода через анионообменную мембрану навстречу сульфат-ионам. Из-за недостаточной селективности анионообменной мембраны к катионам водорода доля тока, переносимая катионами водорода через анионообменную мембрану, увеличивается с ростом концентрации серной кислоты в анодном пространстве. Соответственно уменьшается доля тока, переносимая сульфат анионами, поскольку сумма всех долей токов, переносимых всеми ионами через анионообменную мембрану равна единице. Ранее экспериментально было установлено, что доля тока, переносимая сульфат-ионами через анионообменную мембрану марки МА-40 уменьшается с 0,5 до 0,2 при увеличении концентрации серной кислоты в анолите с 0,25 н (0,125 М) до 4,25 н (2,25 М) [3]. Поскольку доля тока, переносимая сульфат-ионами еще далека от нуля, то имеет смысл исследовать возможность получения более концентрированных растворов серной кислоты в анолите, несмотря на то, что уже весьма вероятно, что данная доля тока будет менее 0,2.

Электролиз в двухкамерной ячейке с анионообменной мембраной марки МА-41ИЛ показал, что при использовании в качестве католита и анолита раствора серной кислоты с концентрацией 608 г/л доля тока, переносимая сульфат анионами, найденная методом Гитторфа, мала и равна около 3%. При использовании в качестве католита раствора серной кислоты с концентрацией 544 г/л, а в качестве анолита раствора серной кислоты с концентрацией 649 г/л доля тока, переносимая сульфат анионами приближается к нулю. Это связано с противоположным действием градиента концентрации по  $H_2SO_4$  по отношению к миграции  $SO_4^{2-}$ .

Для повышения эффективности процесса предлагается использовать трех- и более камерный электролизер с несколькими катионообменными и анионообменными мембранами.

В случае, если затраты на концентрирование раствора серной кислоты второстепенны, а первостепенным является скорость получения раствора серной кислоты, то стоит рассмотреть соответствующее модифицирование электродиализного аппарата, работающего по принципу обессоливания соленой воды, который содержит сотни мембранных камер. В этом случае, при большом требуемом напряжении (сотни вольт), ток, пропускаемый через электродиализатор, будет мал и будет составлять от единиц до пары десятков ампер, следовательно, газообразование на электродах будет мало, в отличие от трехкамерного электролизера с рабочим напряжением до 5-10 В, но с токовой нагрузкой в несколько тысяч ампер.

## Выводы

1. Как и предполагалось, эффективность получения концентрированного раствора серной кислоты методом мембранного электролиза весьма низкая.
2. Предложены способы повышения эффективности рассматриваемого процесса.

## Литература

1. Промышленный мембранный электролиз / Л.Ф. Мазанко, Г.М. Камарьян, О.П. Ромашин. – М.: Химия, 1989. 240 с.
2. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов / Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. - М.: Химия, 1985. 256 с.
3. Тураев Д.Ю. Применение мембранного электролиза для регенерации и утилизации растворов на основе соединений хрома. Дисс...канд. техн. наук. Москва, 2002, с.159.



УДК 554.653.2/3

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

## КИСЛОРОДНАЯ РЕАКЦИЯ В АПРОТОННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ ЛИТИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ $\text{Li}_2\text{O}_2$ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ С КОЛЬЦОМ

Панченко Надежда Владимировна, аспирант 3 курса, факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов

Новиков Василий Тимофеевич, к.х.н., профессор, кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д.9, e-mail: [nadv.09@yandex.ru](mailto:nadv.09@yandex.ru)

Богдановская Вера Александровна д.х.н., главный науч. сотр., лаборатория «Электрокатализ»,

Андреев Владимир Николаевич д.х.н., главный. науч. сотр., лаборатория «Электрокатализ»

ФГБУН РАН «Институт Физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина», Россия, Москва, 119071 Ленинский проспект, 31 корп. 4

*Время жизни супероксид-ион радикала ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) – промежуточного продукта, формируемого на первой стадии реакции восстановления кислорода – определяет механизм формирования пероксида лития ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) и его морфологию на положительном электроде  $\text{Li}-\text{O}_2$  аккумулятора. Методом вращающегося дискового электрода с кольцом исследована кислородная реакция, включающая формирование и окисление  $\text{O}_2^{\cdot-}$  и  $\text{O}_2^{2-}$  ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) в присутствии катионов  $\text{Li}^+$ , определены промежуточные продукты, образующиеся в процессе катодного восстановления кислорода.*

**Ключевые слова:**  $\text{Li}-\text{O}_2$ , ВДЭК,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , кислородная реакция, апротонный растворитель.

## OXYGEN REACTION IN APROTONIC ELECTROLYTE IN THE PRESENCE OF LITHIUM CATIONS. DETERMINATION OF INTERMEDIATE SPECIES IN THE FORMATION OF $\text{Li}_2\text{O}_2$ ON A ROTATING RING-DISC ELECTRODE

Panchenko N.V.<sup>1</sup>, Bogdanovskaya V.A.<sup>2</sup>, Novikov V.T.<sup>1</sup>, Andreev V.N.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology (D. Mendeleev University, MUCTR), Russia, Moscow, Miusskaya square, 9

<sup>2</sup>The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS), Russia, Moscow, 119071, Leninsky prospect, 31, building 4,

*The lifetime of the superoxide radical ion ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), an intermediate produced at the first step of the oxygen reduction reaction, sets the mechanism of formation of lithium peroxide ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) and its morphology on the positive electrode of the  $\text{Li}-\text{O}_2$  battery. The oxygen reaction through the formation and oxidation of  $\text{O}_2^{\cdot-}$  and  $\text{O}_2^{2-}$  ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) in the presence of  $\text{Li}^+$  ions was investigated by the rotating ring-disc electrode method.*

**Keywords:**  $\text{Li}-\text{O}_2$ , RRDE,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , oxygen reaction, aprotic solvent

### Введение

Благодаря высокому теоретическому значению удельной энергии [1] система  $\text{Li}-\text{O}_2$  с апротонным электролитом представляется как потенциальный источник тока. Для успешной реализации высоких характеристик таких систем необходимо решить ряд задач, в числе которых оптимизация накопления и окисления пероксида лития  $\text{Li}_2\text{O}_2$  на положительном электроде играет первостепенную роль. Частицы  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , формируемые на положительном электроде при восстановлении кислорода (разряд аккумулятора) в присутствии катионов  $\text{Li}^+$ , не электропроводны и поэтому пассивируют электрод. В результате прекращается перенос электрона на молекулу кислорода, снижается разрядная ёмкость, определяемая количеством  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , и возникает высокое перенапряжение разложения продукта при анодном направлении реакции (выделение

кислорода), что отражается на низкой эффективности работы  $\text{Li}-\text{O}_2$  аккумулятора. Чтобы увеличить количество накопленного  $\text{Li}_2\text{O}_2$  и интенсифицировать его окисление используют различные подходы, основанные на создании оптимального состава и структуры положительного электрода и раствора электролита. Для положительного электрода необходимо использовать материал с высокоразвитой поверхностью, обеспечивающей большое количество активных центров, обладающих бифункциональными свойствами в отношении реакции восстановления/выделения кислорода. В рамках обсуждаемой задачи критерием выбора состава электролита является стабильность (время жизни) супероксид-ион радикала ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), формируемого при переносе первого электрона на молекулу кислорода при его восстановлении. В зависимости от состава раствора (сольватирующая способность

растворителя, природа аниона соли и её концентрация) время жизни  $O_2^{\cdot-}$  различно, что определяет механизм формирования  $Li_2O_2$  и его морфологию. Как отмечено в ряде работ [2, 3], в электролите на основе растворителя с низкой сольватирующей способностью по ионам  $Li^+$  частица  $O_2^{\cdot-}$  быстро восстанавливается до  $O_2^{2-}$  на поверхности положительного электрода и в присутствии  $Li^+$  формируется  $Li_2O_2$ , в виде пленки, блокирующей поверхность электрода. В электролитах с высокой сольватирующей способностью осуществляется стабилизация частицы  $O_2^{\cdot-}$  и её восстановление до  $Li_2O_2$  в объёме раствора с последующим осаждением продукта на положительном электроде в виде тороидальных структур, что снижает пассивацию электрода. Использование метода вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) позволит качественно и количественно определить промежуточные продукты реакции в электролитах на основе растворителей с различной сольватирующей способностью. В свою очередь это позволит уточнить механизм реакции восстановления кислорода и целенаправленно выбрать состав электролита для эффективного осуществления кислородной реакции в апротонных электролитах. Целью настоящей работы является определение промежуточного продукта реакции при восстановлении кислорода в электролите 0.25 М  $LiClO_4$  в ДМСО, который характеризуется высокой сольватирующей способностью, коррелирующей с величиной донорного числа (29.8 ккал/моль).

#### Экспериментальная часть

Для приготовления апротонного электролита использовали ДМСО, выдержанный в присутствии молекулярных сит (3Å, Merck KGaA), и безводную соль  $LiClO_4$  (Battery grade 99.999 % trace, Sigma – Aldrich). Содержание воды в электролите, определённое по методу К. Фишера (917 Coulometer, Metrohm), составляло ~ 50 ppm.

Электрохимические измерения проводили с использованием бипотенциостата AFCBP1 (Pine Research Instrumentation, USA), в ячейке, включающей рабочий электрод, электрод сравнения и вспомогательный электрод. Рабочий электрод представлял собой диск из стеклоуглерода диаметром 5 мм, встроенный в тefлоновую втулку и окруженный кольцом из золота с внутренним диаметром 7 мм и внешним диаметром 7.5 мм (Pine Research Instrumentation). Коэффициент геометрических размеров ( $N$ ), характеризующий влияние единицы поверхности диска на изменение величины тока на кольце, определяли по формуле, предложенной в [4]:

$$N = \left( \frac{(r_3^3 - r_2^3) / r_1^3}{r_1^3} \right)^{2/3} \times \left[ \frac{1}{2.44 + [r_1^3 / (r_2^3 - r_1^3)]^{2/3}} \right] + \frac{1}{2.44 + [(r_3^3 - r_2^3) / (r_2^3 - r_1^3)]^{2/3}} - \frac{1}{2.44 + [(r_1^3(r_3^3 - r_2^3)) / (r_3^3(r_2^3 - r_1^3))]^{2/3}} \right]$$

Найденную величину  $N$  использовали для определения истинного значения тока на кольце. Для вспомогательного электрода использовали

платиновую сетку с большой удельной поверхностью. Электрод сравнения состоял из серебряной проволоки, помещённой в 0.01 М  $AgNO_3$  в ДМСО. Потенциал электрода сравнения ( $E_{Ag/AgNO_3}$ ) относительно литиевого электрода, определённый по методике [5], составил 3.58 В ( $Li/Li^+$ ). Используя эту величину, находили потенциал рабочего электрода в шкале  $Li/Li^+$ . Перед измерениями на кольце устанавливали потенциал ~ 3.0 В ( $Li/Li^+$ ), соответствующий теоретически определённому потенциалу окисления  $Li_2O_2$  до кислорода. На диске устанавливали область потенциалов от 1.5 до 4.15 В.

До и после измерений в ДМСО кольцевой электрод активировали в 0.5 М  $H_2SO_4$  в атмосфере Ar. Активацию проводили при выдержке при потенциалах относительно стандартного водородного электрода, В: +1.800 (15 с) и – 0.200 (0.5 с). Измерения проводили относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Полученные ЦВА (рис.1) отражают типичные процессы, протекающие на золотом электроде в водном растворе при соответствующих потенциалах: область I соответствует десорбции кислорода; область II – адсорбция кислорода (на врезке приведена в большем масштабе).

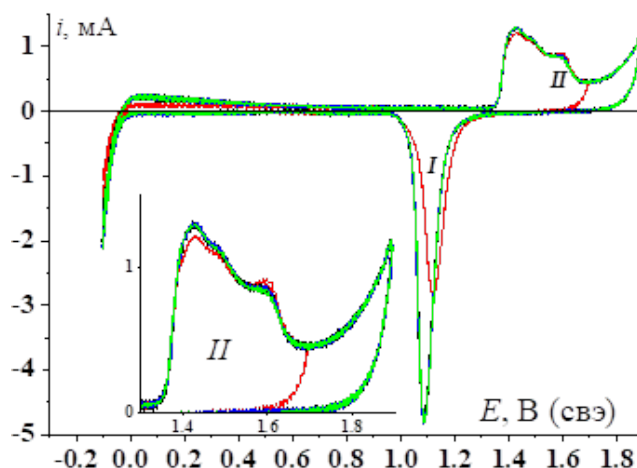


Рис.1. ЦВА (три цикла в различной области потенциалов) на золотом электроде (ВДЭК) в растворе 0.5 М  $H_2SO_4$ : I – область выделения кислорода, II – пик, соответствующий десорбции кислорода, выделения водорода;  $v$  – 100 мВ/с, Ar;

#### Результаты и обсуждение

Вольтамперограммы, записанные на ВДЭК в электролите на основе ДМСО, представлены на рис.2. Измерения проводили в атмосфере кислорода при скорости развёртки потенциала 100 мВ/с, и скорости вращения рабочего электрода 350 об/мин (5.6 Гц). Показано, что при восстановлении кислорода (дисковый электрод) ток достигает максимального значения – 0.225 мА при потенциале пика восстановления кислорода 2.45 В, и затем снижается до 0 при потенциале 1.5 В, что связано с пассивацией

дискового электрода осадком  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . На кольце ток, с учетом  $N$ , равного 0.225, проходит через максимум при потенциале 2.12 В и далее снижается. Потенциал пика соответствует потенциалам окисления растворимого  $\text{O}_2^{\cdot-}$  до кислорода на золотом кольце, как показано в [6, 7]. При этом согласно [6], такая форма вольтамперограммы на кольце может означать высокую концентрацию  $\text{O}_2^{\cdot-}$  на диске, отбрасываемого при вращении электрода на кольцо. Разница между величинами потенциала полувольтны восстановления кислорода  $E_{1/2(\text{K})}$  и окисления  $\text{O}_2^{\cdot-}$  до кислорода ( $E_{1/2(\text{A} - \text{кольцо})}$ , табл.) составляет 200 мВ, что свидетельствует о квазиобратимости пары  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ . При развёртке потенциала на анодной части ЦВА, записанной на диске, максимальная величина тока при потенциале пика 3.340 В составляет половину от катодного тока (0.10 мА). При этом потенциал полувольтны ( $E_{1/2(\text{A} - \text{диск})}$ , табл.) определённый в точке перегиба в области потенциалов 2.800 – 3.340 В, смещён относительно стандартного потенциала окисления  $\text{Li}_2\text{O}_2$  [2] на 190 мВ к более положительным потенциалам, что свидетельствует о протекании реакции с перенапряжением. Поскольку вращение рабочего электрода позволяет устранить концентрационную поляризацию, наблюдаемое перенапряжение связано с электронным переносом на электроде, который, вероятно, затрудняется при окислении продукта на электроде при выбранной скорости развёртки потенциала. В свою очередь, затруднённое окисление продукта может отражаться на выделении кислорода и обратимости кислородной реакции. С другой стороны, учитывая, что электролит электрохимически стабилен в области потенциалов 1.5 – 4.15 В (отсутствие максимумов при граничных потенциалах), и принимая во внимание тот факт, что при разряде аккумулятора накопление побочных

продуктов на электроде осуществляется только со временем циклирования, и на первом цикле разряда формируется  $\text{Li}_2\text{O}_2$  [8], можно заключить, что ток на ЦВА, соответствует току, пошедшему только на восстановление и выделение кислорода, т.е. реализуется обратимая кислородная реакция. Следовательно, на основании количества электричества, определённого интегрированием катодной и анодной области первого цикла ЦВА ( $Q_{\text{K}}$ ,  $Q_{\text{A}}$ ), можно определить эффективность кислородной реакции, включая её обратимость, основанную на формировании и окислении  $\text{O}_2^{\cdot-}$  и  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Результаты представлены в таблице.

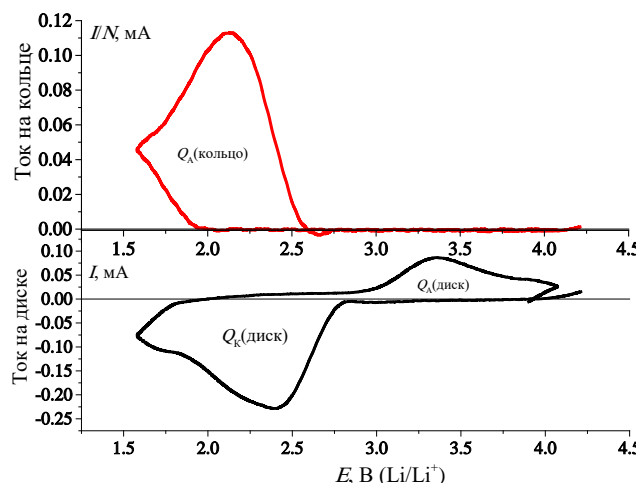


Рис.2. ЦВА в атмосфере кислороде в 0.25 М  $\text{LiClO}_4/\text{ДМСО}$  на дисковом электроде из стеклоуглерода и кольцо из золота скорость вращения рабочего электрода 350 об/мин. Скорость развёртки потенциала 100 мВ/с. Потенциал на кольце 3.04 В.

Таблица. Результаты электрохимических измерений в атмосфере кислороде в электролите 0.25 М  $\text{LiClO}_4/\text{ДМСО}$

Скорость вращения $\omega$ , об/мин	$Q_{\text{K}}$ , мКл	$Q_{\text{A(диск)}}/Q_{\text{K}}$	$Q_{\text{A(кольцо)}}/Q_{\text{K}}$	$E_{1/2(\text{KD})}$ (диск)	$E_{1/2(\text{AD})}$ (диск)	$E_{1/2(\text{AK})}$ (кольцо)
		%		В (Li/Li <sup>+</sup> )		
350	1.89	38	42	2.600	3.150	2.390

Величины  $Q$  и их отношение указывает на неполную обратимость кислородной реакции, основанной на формировании/окислении  $\text{O}_2^{\cdot-}$  и  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . При этом общее количество электричества, пошедшее на выделение кислорода, включая диск и кольцо, составляет менее 100%. Поскольку  $\text{O}_2^{\cdot-}$  короткоживущая частица, вероятно, выбранная скорость вращения и/или скорость развёртки потенциала недостаточно эффективны для его фиксирования на кольце, что снижает величину  $Q_{\text{A(кольцо)}}$ . Об этом также может свидетельствовать значительная доля электричества на анодной части на диске, отображающего количество окисленного  $\text{Li}_2\text{O}_2$ .

### Заключение

Таким образом, на основе характеристик ( $Q$ ,  $E_{1/2}$ ), полученных в электролите на основе ДМСО методом ЦВА, определена эффективность кислородной реакции через формирование и окисление растворимого супероксид-ион радикала и  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . С помощью ВДЭК, на золотом кольце определены характеристики, соответствующие окислению растворимого  $\text{O}_2^{\cdot-}$  до кислорода. Показано, что обратимость кислородной реакции, суммированной по обоим продуктам восстановления кислорода, не является полной, чему может способствовать ряд факторов, включая особенность механизма формирования  $\text{Li}_2\text{O}_2$  и/или его структуру, на

электроде, что является предметом дальнейших исследований.

### Список литературы

1. Chaozhu Shu, Chang Wu, Jianping Long, Haipeng Guo, Shi-Xue Dou, Jiazhao Wang. Highly reversible Li-O<sub>2</sub> battery induced by modulating local electronic structure via synergistic interfacial interaction between ruthenium nanoparticles and hierarchically porous carbon. *Nano Energy*, 57, 2019, 166–17.
2. O. Laoire Cormac, Sanjeev Mukerjee, and K. M. Abraham, Edward J. Plichta and Mary A. Hendrickson. Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium-Air Battery. *J. Phys. Chem.*, 114, 2010, 9178–9186.
3. Lee Johnson, Chunmei Li, Zheng Liu, Yuhui Chen, Stefan A. Freunberger, Praveen C. Ashok, Bavishna B. Praveen, Kishan Dholakia, Jean-Marie Tarascon and Peter G. Bruce. The role of LiO<sub>2</sub> solubility in O<sub>2</sub> reduction in aprotic solvents and its consequences for Li-O<sub>2</sub> batteries. *Nature chemistry*, 6, 2014, 1091–1099.
4. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. – М.: Наука, 1987. – 248 с 4.
5. V.A. Bogdanovskaya, N.V. Panchenko, M.V. Radina, O.V. Korchagin, V.T. Novikov. Catalysts based on carbon nanotubes modified by N, Pt, or PtCo for oxygen reaction catalysis in nonaqueous electrolyte containing lithium ions. *Materials Chemistry and Physics*, 258, 2021, 123856.
6. Walter Torres, Nataliia Mozzhukhina, Alvaro Y. Tesio, and Ernesto J. Calvoz. A Rotating Ring Disk Electrode Study of the Oxygen Reduction Reaction in Lithium Containing Dimethyl Sulfoxide Electrolyte: Role of Superoxide. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(14), 2014, 2204–2209.
7. Juan Herranz, Arnd Garsuch, and Hubert A. Gasteiger. Using Rotating Ring Disc Electrode Voltammetry to Quantify the Superoxide Radical Stability of Aprotic Li-Air Battery Electrolytes. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 19084–19094.
8. Matthew J. Trahan, Sanjeev Mukerjee, Edward J. Plichta, Mary A. Hendrickson, and K. M. Abraham. Studies of Li – Air Cells Utilizing Dimethyl Sulfoxide-Based Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(2), 2013, 259 – 267.

УДК 661.183.2; 66.087.4

Похвалитова А.А., Гайдукова А.М.

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОРОШКОВОГО СОРБЕНТА «ОУ-А» ИЗ РАСТВОРА НИТРАТА НАТРИЯ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ФЛОКУЛЯНТОВ

Похвалитова Анастасия Александровна – бакалавр 4-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;

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

*В работе проведены исследования сорбции ионов  $Fe^{3+}$  на порошковом сорбенте марки «ОУ-А» в статическом режиме из раствора нитрата натрия. Для извлечения отработанного углеродного сорбента из водных растворов  $NaNO_3$  был предложен электрофлотационный метод и подобраны условия повышения эффективности процесса. Определен размер и заряд частиц угля в присутствии ионов  $Fe^{3+}$  и  $NO_3^-$ . Рассмотрено влияние флокулянтов различной природы на степень извлечения углеродного материала.*

*Ключевые слова: электрофлотация, сорбция, углеродный материал, флокулянт, электрокинетический потенциал, степень извлечения.*

## IMPROVING THE EFFICIENCY OF THE ELECTROFLOTATION PROCESS OF EXTRACTING THE OU-A POWDER SORBENT FROM A SODIUM NITRATE SOLUTION WITH THE ADDITION OF FLOCCULANTS

Pokhvalitova A.A.<sup>1</sup>, Gaydukova A.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*In this work studies of the sorption of  $Fe^{3+}$  ions on a powder sorbent of the brand "OU-A" in the static mode from a solution of sodium nitrate are carried out. To extract the spent carbon sorbent from  $NaNO_3$  aqueous solutions, the electroflotation method was proposed and conditions for increasing the efficiency of the process were selected. The size and the charge of coal particles in the presence of  $Fe^{3+}$  and  $NO_3^-$  ions were determined. The influence of flocculants of different nature on the degree of extraction of carbon material is considered.*

*Key words: electroflotation, sorption, carbon material, flocculant, electrokinetic potential, degree of extraction.*

### Введение

Активированные угли – это высокодисперсные углеродные материалы, имеющие необычную структуру, состоящую из кристаллитов графита и аморфного углерода, между отдельными частицами которых образуются микро-, мезо- и макропоры [1]. Благодаря наличию пор активированные угли обладают высокой удельной поверхностью и способны адсорбировать как органические, так и неорганические вещества. Данная особенность делает углеродные материалы незаменимыми в различных областях человеческой деятельности [1], но особенно актуальна роль углеродных сорбентов при решении экологических задач, а именно при очистке водных стоков в промышленности [2]. Сточные воды промышленных предприятий содержат примеси различной природы: ионы тяжелых и цветных металлов, соли, а также органические добавки. Анализ литературных данных позволил установить, что углеродные материалы являются универсальными сорбентами, способными очищать воду от токсичных примесей различной природы. В настоящее время потребителям предлагается несколько сотен угольных сорбентов различных по способу получения, исходному материалу, внешнему виду и др. Для решения проблем очистки сточных вод от ионов металлов сорбционным методом необходимо использование сорбентов высокой селективности по отношению к ионам извлекаемых токсичных металлов на фоне высоких концентраций

солей. Пористая структура углеродных сорбентов дополнительно обеспечивает селективное извлечение молекул соответствующего объема.

На практике сорбционные процессы протекают по динамическому типу, так как это более приемлемо для автоматизации производственного процесса и его непрерывности. В тоже время из литературных данных известно, что расход сорбента в статическом режиме сорбции в 2- 10 раз меньше, чем для реализации динамического режима для удаления такого же количества примесей из водных растворов [3 - 5]. В настоящее время проводятся многочисленные исследования по разработке эффективной технологии извлечения отработанных сорбентов от очищенной воды при реализации статического режима. Используют седиментацию, фильтрацию, флотацию и их сочетание с флокуляцией и коагуляцией [6 - 9]. В данной работе для извлечения отработанного сорбента из водных растворов использовали электрофлотационный метод, позволяющий достаточно быстро (~5-20 мин), без применения дорогостоящих реагентов, громоздкого оборудования и больших энергозатрат очистить воду до норм ПДК. Для интенсификации и повышения эффективности процесса предлагается использовать органические добавки (флокулянты) различной природы в малых концентрациях до 5 мг/л.

### Методика исследования

В качестве объекта исследования был выбран уголь марки «ОУ – А», изготовленный на основе древесного



березового угля. Сорбционные испытания проводили в статическом режиме при постоянном перемешивании раствора, содержащего  $\text{Fe}^{3+}$  и  $1 \text{ г/л NaNO}_3$ , с сорбентом в течении определенного времени. Далее сорбент отделяли отстаиванием и фильтрованием, а также в процессе электрофлотационной обработки раствора. Величину сорбции ( $A$ , мг/г) определяли по формуле (1)

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

где  $c_0$  – начальная концентрация, мг/л

$c_p$  – остаточная концентрация загрязняющего вещества в растворе или равновесная концентрация, мг/л

$V$  – объем обрабатываемого раствора, л

$m$  – масса сорбента, г.

В экспериментах использовали флокулянты марки Superfloc различной природы с концентрацией  $5 \text{ мг/л}$ : анионный - А – 137, катионный - С – 496, неионогенный - N – 300.

Исследования электрофлотационного процесса извлечения взвешенных веществ проводились в лабораторной установке, схема и принцип работы которой подробно описаны в работе [10].

Эффективность извлечения частиц угля из раствора оценивали по формуле (2):

$$\alpha_{\text{эф}} = \frac{c_0 - c_{\text{кон}}}{c_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

где,  $c_0$  – исходная концентрация, мг/л

$c_{\text{кон}}$  – остаточная концентрация угля в растворе, мг/л.

Массовую концентрацию угля измеряли турбидиметрическим методом при помощи мутномера марки НИ 98703.

Концентрацию ионов  $\text{Fe}^{3+}$  определяли фотометрическим методом в присутствии сульфосалициловой кислоты. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ – 2000 на длине волны  $500 \text{ нм}$ .

Электрокинетический потенциал активированного угля определяли на Photocog Compact – Z, в основе которого лежит метод динамического рассеяния света.

### Результаты и обсуждения

В сорбционном процессе очистки сточных вод важную роль играет как физическое, так и химическое взаимодействие сорбента с растворенными в воде примесями. Физическое взаимодействие проявляется за счет возникновения Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения, а химическое – является результатом образования прочной связи между растворенным веществом и функциональными группами на поверхности сорбента. Были проведены исследования титриметрического определения содержания кислородсодержащих и основных функциональных групп на поверхности образцов углеродного сорбента марки «ОУ-А». Установлено наличие кислородсодержащих групп в количестве  $0,85 \text{ ммоль-экв/г}$ , основных –  $0,688 \text{ ммоль-экв/г}$ . Таким образом, наличие функциональных групп, а также экспериментально полученных изотерм адсорбции (рисунок 1) показывает на возможность протекания хемосорбционного механизма при извлечении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из сточных вод.

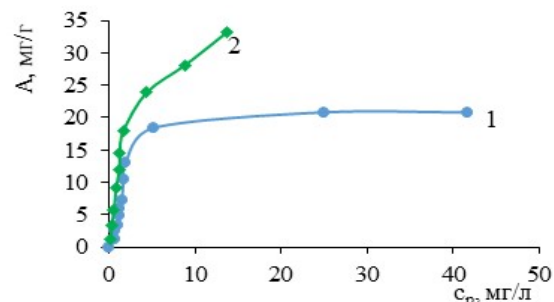


Рис. 1 Изотермы адсорбции ионов железа (III) на порошковом углеродном сорбенте из воды (1) и раствора  $1 \text{ г/л NaNO}_3$  (2)

Как видно из рисунка 1, изотермы адсорбции в области низких значений равновесной концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до  $2 \text{ мг/л}$  (начальная концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе до  $100 \text{ мг/л}$ ) в двух исследуемых случаях параллельны оси ординат, что позволяет отнести их к типу Н по классификации Гильса. Изотермы Н типа наблюдаются в тех случаях, когда адсорбция сопровождается образованием химического соединения за счет специфического взаимодействия с поверхностными функциональными группами. При увеличении концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе адсорбция протекает в микропорах за счет Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения, при этом величина адсорбции практически не меняется, что свидетельствует о насыщении адсорбента. Следует отметить, что для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе нитрата натрия наблюдается рост сорбционной емкости в исследуемом диапазоне концентраций. Полного насыщения адсорбента  $\text{Fe}^{3+}$  следует ожидать при достижении более высоких равновесных концентраций, что позволяет сделать вывод о перспективности использования порошкового сорбента для извлечения ионов железа (III) из нитратных растворов при высоких концентрациях. При начальной концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до  $100 \text{ мг/л}$  степень извлечения составляет  $95 - 98 \%$  (равновесная концентрация ионов металла в растворе после сорбции не превышает  $2 \text{ мг/л}$ ).

Далее в работе были проведены исследования электрофлотационного процесса очистки водных растворов от взвешенных веществ. Из литературных источников известно, что поверхностный заряд и размер частиц оказывают наиболее существенное влияние на эффективность электрофлотационного процесса. В работе [10] отмечено, что наибольшая степень извлечения дисперсной фазы достигается, когда поверхность не несет электрического заряда. Были проведены исследования по определению значений электрокинетического потенциала частиц угля в растворе нитрата натрия, а также при добавлении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в раствор (рисунок 2). Установлено, что в растворе  $\text{NaNO}_3$ , содержащем катионы железа (III), кривая зависимости  $\zeta$ -рН имеет классический вид и пересекает ось абсцисс при  $\text{pH} \sim 7,9$  (изоэлектрическая точка), далее происходит перезарядка поверхности частиц угля, знак заряда меняется с положительного на отрицательный (рис. 2, крив. 2). Однако, извлечения углеродного материала при  $\text{pH} = 7,9$  в процессе электрофлотационной обработки не наблюдается. Вероятно, это связано с малым размером частиц ( $11 - 16$



мкм). Для увеличения размеров дисперсной фазы было предложено использовать флокулянты различной природы (рисунок 3).

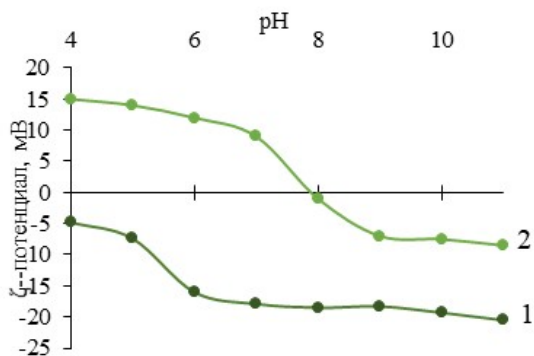


Рис. 2 Зависимость электрокинетического потенциала ( $\zeta$ ) частиц от pH и состава среды: 1 - 1г/л  $\text{NaNO}_3$ ; 2 - 1г/л  $\text{NaNO}_3$  и 25 мг/л  $\text{Fe}^{3+}$

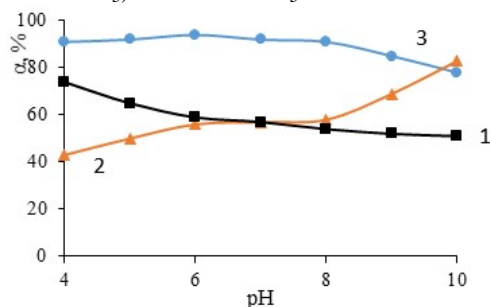


Рис. 3 Зависимость степени извлечения угля от pH раствора при добавлении флокулянтов различной природы: 1 – A-137 (а); 2 – C-496 (к); 3 – N-300 (н),  $c_{\text{OU-A}} = 0,2$  г/л,  $c_{\text{Fe}^{3+}} = 25$  мг/л,  $\tau = 10$  мин (5 мин для растворов, содержащих A-137),  $i = 0,2$  А/л

Из экспериментальных данных видно, что наибольшая степень извлечения углеродного сорбента «ОУ – А» наблюдается в присутствии флокулянта неионогенной природы. Катионный флокулянт увеличивает степень извлечения в щелочной среде до 87%, а с использованием анионного флокулянта удается очистить водный раствор от взвешенных частиц только на 73% в кислой среде. Полученные результаты согласуются с данными электрокинетического потенциала частиц.

В ходе исследований было отмечено, что в щелочной и слабощелочной среде помимо взвешенных частиц угля водный раствор также очищается от гидратов железа.

Были проведены исследования по определению диапазона извлекаемых концентраций сорбента электрофлотационным методом. Установлено, что в присутствии флокулянта N-300 возможно извлечение отработанного углеродного сорбента в количестве до 1200 мг/л, при этом степень извлечения составляет 98%.

### Заключение

На основании проведенных исследований был исследован процесс сорбции ионов железа (III) на порошковом углеродном сорбенте в статическом режиме из раствора соли нитрата натрия. Определено количество кислотных и основных функциональных группы на поверхности углеродного сорбента. На основании полученных данных сделано предположение о специфической сорбции ионов металла на углях или

хемосорбции. В результате сорбции степень очистки раствора от ионов железа составляет 95 – 98 % при начальной концентрации до 100 мг/л. Исследовано влияние флокулянтов различной природы на степень извлечения углеродного материала электрофлотационным методом. Результаты показали, что наиболее эффективно частицы угля «ОУ – А» извлекаются в присутствии неионогенного флокулянта Superfloc N – 300 ( $\alpha = 91 - 94$  % в кислой, нейтральной и слабощелочной среде, в течение 10 мин). Определен диапазон извлекаемых концентраций угля (до 1,2 г/л), при котором степень его извлечения составляет 94 – 98%

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект № 3-2020-003).

### Список литературы

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Пер. с нем. – Л.:Химия, 1984. – 216 с.
2. Краснова Т.А., Беляева О.В., Кирсанов М.П. Использование активный углей в процессах водоподготовки и водоотведения// Техника и технология пищевых производств. 2012 № 3(26).
3. Kyriakopoulos G., Doulia D. Adsorption of Pesticides on Carbonaceous and Polymeric Materials from Aqueous Solutions: A Review. Separation & Purification Reviews. 2006, Vol. 35(3), p. 97-191.
4. López-Ramón M.V., Fontecha-Cámara M.A., Álvarez-Merino M.A., Moreno-Castilla C. Removal of diuron and amitrole from water under static and dynamic conditions using activated carbons in form of fibers, cloth, and grains. Water Research, 2007. Vol. 41 (13), p. 2865-2870
5. Álvarez-Merino M. A., López-Ramón V., Moreno-Castilla C. A study of the static and dynamic adsorption of Zn(II) ions on carbon materials from aqueous solutions. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. Vol. 288 (2), p. 335-341,
6. Schwentner G., Kremp W., Mauritz A., Hein A., Metzger S., Röbller A. Spurenstoffelimination in den Klärwerken Böblingen-Sindelfingen und Mannheim. Gemeindetag Baden-Württemberg, 2013. 5. p. 193-201.
7. Löwenberg J., Zenker A., Krahnstöver T., Böhler M., Baggenstos M., Koch G., Wintgens T. Upgrade of deep bed filtration with activated carbon dosage for compact micropollutant removal from wastewater in technical scale. Water Res. 2016. 94, p. 246-256.
8. Meinel F., Zietzschmann F., Ruhl A. S., Sperlich A., Jekel M. The benefits of powdered activated carbon recirculation for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. Water Res. 2016. 91, p. 97-103.
9. 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. Vol. 6 (5), p. 5744-5762.
10. Gaydukova A., Kolesnikov V., Stoyanova A., Kolesnikov A. Separation of highly dispersed carbon material of OU-B grade from aqueous solutions using electroflotation technique. Separation and Purification Technology. 2020. 245. 116861

УДК 661.183.2; 66.087.4

Солодухина С.В., Гайдукова А.М.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ПАВ СОРБЦИЕЙ НА УГЛЯХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО МЕТОДА

**Солодухина Светлана Витальевна** – студентка 1 курса магистратуры факультета неорганических веществ и электрохимических процессов; lana.solodukhina.98@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.

*В работе исследован процесс очистки водных растворов от органических примесей (на примере ПАВ) сорбционным методом в статическом режиме с последующим извлечением отработанных углеродных сорбентов в процессе электрофлотационной обработки раствора. Представлены данные зависимости равновесной концентрации ПАВ в растворе от продолжительности сорбции и от массы углеродного сорбента марки «МеКС-О». Получена зависимость степени электрофлотационного извлечения угля от pH среды и показано влияние ПАВ и ионов железа (III) на эффективность процесса.*

**Ключевые слова:** активный уголь, сорбция, сточные воды, поверхностно-активные вещества, электрофлотация.

## INVESTIGATION OF THE PROCESS OF WATER PURIFICATION FROM SURFACTANTS BY SORPTION ON COAL USING THE ELECTROFLOTATION METHOD

Solodukhina S.V., Gaydukova A.M.

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

*In this work, the process of purification of aqueous solutions from organic impurities (using the example of SAS) by the sorption method in a static mode with the subsequent extraction of spent carbon sorbents in the process of electroflotation treatment of the solution has been investigated. The data on the dependence of the equilibrium concentration of SAS in the solution on the duration of sorption and on the mass of the carbon sorbent of the "MeKS-O" brand are presented. The dependence of the degree of electroflotation extraction of coal on the pH of the medium is obtained, and the effect of SAS and iron (III) ions on the efficiency of the process is shown.*

**Key words:** activated carbon, sorption, wastewater, surfactants, electroflotation.

### Введение

На сегодняшний день одним из наиболее сложных вопросов промышленной экологии является очистка сточных вод, которые образуются во многих отраслях промышленности: химической, авиационной, производство электронной техники, машиностроение и др. Особенностью состава таких сточных вод является многообразие загрязняющих веществ как органической, так и неорганической природы, в том числе ионы тяжелых и цветных металлов и поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы, которые встречаются в сточных водах практически всех промышленных предприятий. Они широко применяются в качестве моющих средств, эмульгаторов, стабилизаторов эмульсий и суспензий и т.п. [1, 2].

На сегодняшний день известно множество способов очистки водных объектов от органических примесей. Особый интерес представляет сорбционное извлечение вредных компонентов из вод различного состава, ввиду его доступности и отсутствия вторичных загрязнений. Активированные угли (АУ), как углеродные сорбенты, широко используются в различных отраслях науки, в том числе в технологических процессах адсорбционной

очистки, разделения, выделения и концентрирования различных веществ в жидких средах [3, 4]. Анализ литературных источников показал, что реализация процесса сорбции в статическом режиме позволяет очищать сточные воды промышленных предприятий до норм ПДК при использовании углей различных типов (гранулы, порошок, волокна и др.) [5]. В то же время извлечение отработанного углеродного сорбента из водных растворов является сложной технологической задачей. Для ее решения в данной работе был применен электрофлотационный метод, одним из преимуществ которого является возможность одновременного извлечения как взвешенных веществ, так и органических примесей и металлов в виде их малорастворимых соединений, что увеличивает экономическую эффективность метода [6].

### Методика исследования

В качестве объекта исследования был выбран уголь марки «МеКС-О» (производство АО «ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь) с суммарным объемом пор 0,9 см<sup>3</sup>/г, в том числе объем микропор 0,45 см<sup>3</sup>/г, с насыпной плотностью не более 550 г/дм<sup>3</sup>.

Модельные растворы, имитирующие сточные воды, содержали ПАВ и ионы Fe<sup>3+</sup>. Исходная

концентрация ионов металла составляла 25 мг/л. В качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$  (NaDDS). Для приближения модельных растворов к реальным сточным водам после основных технологических стадий очистки (реагентной, флотационной, фильтрационной и др.), которые характеризуются повышенным содержанием, вводили NaCl с концентрацией до 1 г/л.

Сорбционные испытания проводили в статическом режиме при постоянном перемешивании раствора с сорбентом в течении определенного времени при соотношении Т : Ж = 1 : 125. Далее сорбент отделяли отстаиванием и фильтрованием, а также в процессе электрофлотационной обработки раствора.

Извлечение частиц активированного угля из водного раствора, моделирующего сточные воды, осуществлялось в непроточной электрофлотационной установке с нерастворимыми металл-оксидными анодами.

Эффективность процесса извлечения угля марки «MeKC-O» из раствора оценивали по степени извлечения  $\alpha$  (%). Степень извлечения рассчитывали как отношение разности исходной ( $c_{исх}$ , мг/л) и конечной ( $c_{кон}$ , мг/л) концентрации угля в растворе к исходной концентрации ( $c_{исх}$ , мг/л):

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

Массовую концентрацию угля измеряли турбидиметрическим методом при помощи мутномера марки HI 98703 – прибора, используемого для анализа непрозрачных жидкостей и измерения содержания в растворе взвешенных частиц путем рассеяния света. Остаточную концентрацию ионов железа (III) в растворе определяли фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой.

Содержание органических компонентов ПАВ определяли бихроматным методом по Лейте и оценивали в единицах химического потребления кислорода (ХПК). Далее, по линейной зависимости  $c(\text{ПАВ})$  мг/л – ХПК осуществляли перевод концентрации органических веществ в мг/л.

### Экспериментальная часть

Были проведены экспериментальные исследования по определению закономерности сорбции анионного ПАВ (NaDDS) в статическом режиме на гранулированном углеродном материале (рис. 1). На основании полученных кинетических кривых дальнейшие исследования сорбционного процесса очистки водных растворов от ПАВ проводили в течении 60 минут.

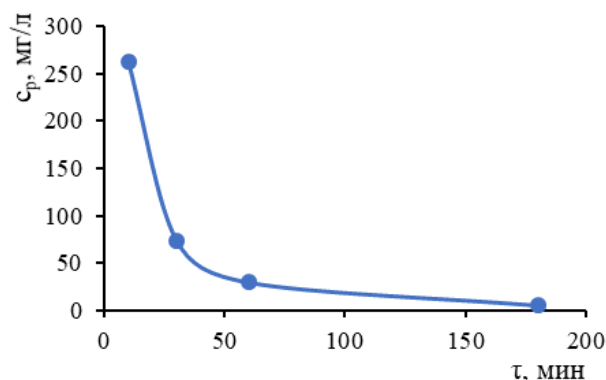


Рис. 1 Зависимость равновесной концентрации ПАВ в растворе от продолжительности сорбции;  $c_0(\text{ПАВ}) = 260 \text{ мг/л}$

Расход сорбента определяет экономичность применения сорбционной технологии. Поэтому были проведены исследования по влиянию массы сорбента на эффективность процесса сорбции ПАВ (рис. 2).

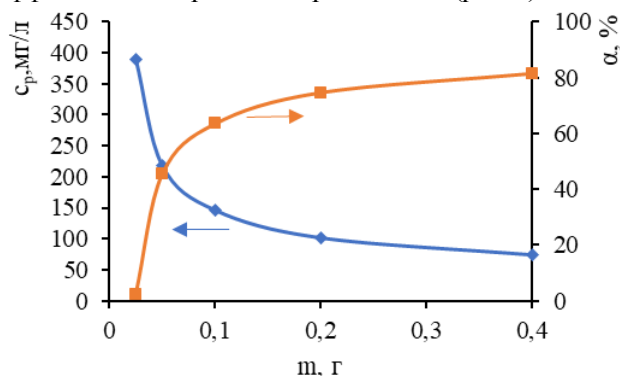


Рис. 2 Зависимость равновесной (конечной) концентрации ( $c_p$ ) в воде и степени извлечения ( $\alpha$ ) ПАВ от массы сорбента;  $c_0(\text{ПАВ}) = 400 \text{ мг/л}$

Из полученных данных видно, что с увеличением массы сорбента остаточная концентрация ПАВ в воде снижается и, соответственно, возрастает степень очистки.

Применение сорбции в статическом режиме в технологических схемах водоочистки предполагает использование методов отделения отработанного сорбента от очищенной воды. В работе проведены исследования электрофлотационного процесса очистки водных растворов от взвешенных веществ. Установлено, что наличие в растворе ПАВ различной природы подавляет процесс извлечения угля во всем исследуемом диапазоне значений pH. Однако, присутствие в растворе ионов  $Fe^{3+}$  способствует росту степени извлечения углеродного материала (рис. 3).

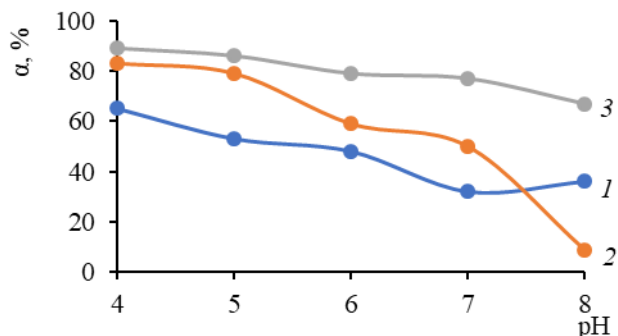


Рис. 3 Зависимость степени извлечения угля марки «МеКС-О» от pH раствора, а также  $\text{Fe}^{3+}$  и ПАВ: 1 – без добавок; 2 – в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$ ; 3 – совместное присутствие в растворе композиции  $\text{Fe}^{3+}$  - ПАВ;  $c(\text{NaCl}) = 1$  г/л,  $c(\text{АУ}) = 200$  мг/л,  $i = 0.4$  А/л,  $c(\text{Fe}^{3+}) = 25$  мг/л,  $c(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л,  $\tau = 10$  мин

Установлено, что совместное присутствие в растворе  $\text{FeCl}_3$  и органической добавки анионного типа NaDDS значительно повышает степень извлечения угля из раствора. При этом остаточная концентрация ионов железа (III) в растворе снижается ( $c_{\text{кон}}(\text{Fe}^{3+}) = 2 - 0,1$  мг/л).

#### Заключение

Таким образом, в ходе проведенных исследований были получены новые данные по сорбционным характеристикам мелкозернистого угля марки «МеКС-О» из водных растворов с последующим их извлечением методом электрофлотации. Определены добавки, наличие в растворе которых способствует эффективному извлечению углеродного материала в диапазоне значений pH раствора от 4 до 7 ед. Применение электрофлотации в процессах извлечения углеродных

материалов из водных растворов сократит продолжительность процесса с часа до нескольких минут, а также обеспечит высокую степень очистки воды не только от углеродных материалов с сорбированными загрязнениями, но и других примесей, находящихся в растворе

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева (проект 3-2020-003).

#### Список литературы

1. Laurier L. Schramm, Elaine N. Stasiukb and D. Gerrard Marangoni Surfactants and their applications. Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C, 2003. Vol. 99, p 3–48.
2. Reyhaneh Azarmi and Ali Ashjarian. Type and application of some common surfactants J. Chem. Pharm. Research, 2015. Vol. 7 (2), p. 632-640.
3. Moreno\_Castilla C. Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials. Carbon, 2004. Vol 42, p. 83–94
4. Gupta, V.K., Saleh, T.A. Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene - An overview. Environ Sci Pollut Res, 2013. Vol. 20, p. 2828 – 2843.
5. Ivanec M. G., Grishpan D. D., Cygankova N. G., Nevar T. N., Makarevich S.E. Oчistka stochnyh vod razlichnogo sostava modifitsirovannymi ugol'nymi sorbentami. Vesci nacyanal'naj akademii navuk Belarusi. Seryya «Himichnyh navuk», 2011. № 3. С. 70-75. (in Belarus).
6. Gaydukova A., Kolesnikov V., Stoyanova A., Kolesnikov A. Separation of highly dispersed carbon material of OU-B grade from aqueous solutions using electroflotation technique. Separation and Purification Technology. 2020. 245. 116861.

УДК 543.552:577.182.76

Мягкова И.Н., Поляков Н.А., Царькова Т.Г., Евсеев А.К., Дровосеков А.Б., Горончаровская И.В., Шабанов А.К.

## СПЛАВЫ Ni-W И Ni-W-P В КАЧЕСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОХИРУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА

**Мягкова Инна Николаевна**, магистр 2 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, e-mail: [cabbage-omm@mail.ru](mailto:cabbage-omm@mail.ru)

**Поляков Николай Анатольевич**, к.х.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20; заведующий лабораторией строения поверхностных слоев, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

**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

**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 Сухареvская площадь, дом 3

**Дровосеков Андрей Борисович**, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории строения поверхностных слоев, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

**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 Сухареvская площадь, дом 3

**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 Сухареvская площадь, дом 3

*Статья посвящена исследованию возможностей использования сплавов Ni-W и Ni-W-P в качестве функционального покрытия электрохирургического инструмента. Показано, что инструмент с покрытием указанными сплавами обладает улучшенными операционными характеристиками по сравнению с инструментом без покрытия.*

**Ключевые слова:** электрохирургический инструмент, сплав, покрытие, электрокоагуляция,

## Ni-W AND Ni-W-P ALLOYS AS FUNCTIONAL COATINGS FOR ELECTROSURGICAL INSTRUMENTS

Myagkova I.N.<sup>1</sup>, Polyakov N.A.<sup>1,2</sup>, Tsarkova T.G.<sup>1</sup>, Evseev A.K.<sup>3</sup>, Drovosekov A.B.<sup>2</sup>, Goroncharovskaya I.V.<sup>3</sup>, Shabanov A.K.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences, Moscow, Russia

<sup>3</sup>N.V. Sklifosovsky Research Institute of Emergency Medicine, Moscow, Russia

*This article is devoted to the possibilities of the Ni-W and Ni-W-P alloys use as functional coating of the electrosurgical electrodes. It has been shown that electrodes coated with these alloys have improved performance compared to uncoated electrodes.*

**Keywords:** electrosurgical electrode, alloy, coating, electrocoagulation

### Введение

В современной оперативной практике одной из наиболее частых процедур является электрохирургия, основанная на разрушении биологических тканей переменным током высокой частоты (свыше 200 кГц) за счет его преобразования в тепловую энергию. Несмотря на ряд преимуществ электрохирургии (быстрота операции, минимизации оперативного вмешательства, снижение риска развития послеоперационных осложнений), в процессе эксплуатации происходит налипание тканей, образование нагара и коррозия инструмента, что приводят к снижению эффективности и неблагоприятным явлениям. В связи с этим, весьма актуальным является разработка новых

функциональных покрытий электрохирургического инструмента, лишенных отмеченных выше недостатков [1-3].

Сплавы никеля, например, Ni-Cr и Ni-Ti, уже давно нашли свое место для биомедицинского применения [4, 5]. Еще одними из перспективных сплавов, благодаря своей высокой твердости и коррозионной стойкости, является Ni-W и Ni-W-P, предлагаемые как альтернатива хромовым покрытиям.

Целью данной работы являлось сравнительное исследование электрохирургических электродов с покрытием сплавами Ni-W и Ni-W-P в экспериментах *in vitro*.



### Материалы и методы

В работе использовали электрохирургические монополярные электроды-ножи (Shenzhen YKS Technology Co., Ltd., Китай), рабочая поверхность которых была покрыта сплавами Ni-W и Ni-W-P толщиной 15 мкм из серноокислого электролита. Модельные эксперименты на образце ткани проводили с использованием электрохирургической установки Valleylab Force FX (Medtronic, Ирландия) в режимах «Резание» (50 В) и «Коагуляция» (50 и 100 В). После обработки электроды выдерживали в спирте, очищали поверхность от нагара и остатков тканей и производили исследование поверхности электродов.

### Результаты и обсуждение

Прежде всего, была проведена оценка операционных характеристик электрохирургического

инструмента в экспериментах *in vitro*, а именно степени прикладываемого усилия к инструменту при разрезе ткани и обугливаю ткани при работе. Было показано, что инструмент с покрытием сплавами Ni-W и Ni-W-P обладает лучшими характеристика по сравнению с инструментом без покрытия, что выразалось в снижении требуемого усилия в режиме «резание» и уменьшении обугливания ткани в режиме «коагуляция» (Табл. 1). При сравнении электрохирургического инструмента с покрытием, наибольшая эффективность отмечена для инструмента с покрытием сплавом Ni-W-P.

При визуальной оценке состояния поверхности электродов после их очистки от остатков тканей было отмечено, что степень нагара и цвета побежалости снижаются в ряду сталь – Ni-W – Ni-W-P (Табл. 1).

**Таблица 1. Внешний вид разреза ткани и поверхность отработанного электрохирургического инструмента.**

Образец	Внешний вид разреза ткани	Внешний вид поверхности электрода после работы
Контроль		
Ni-W		
Ni-W-P		

### Заключение

Таким образом, полученные данные могут свидетельствовать о перспективах дальнейших исследований сплавов на основе Ni-W в качестве функционального покрытия электрохирургического инструмента.

### Список литературы

1. Belov S.V., Borik M.A., Danileiko Yu.K., Lomonova E.E., Osiko V.V., Ryabokon' B.V., Salyuk V.A. Electrosurgical Tools Based on Nanostructured Zirconium Dioxide Crystals for Dissection and Coagulation of Biological Tissues // Biomedical Engineering. – 2010. – Vol. 44, No. 4. – P. 121-124.
2. Keng-Liang Ou K.L., Chu J.S., Hosseinkhani H., Chiou J.F., Yu C.H. Biomedical nanostructured coating for minimally invasive surgery devices applications: characterization, cell cytotoxicity evaluation and an animal study in rat // Surgical endoscopy. – 2014. – Vol. 28, No. 7. – P. 2174-2188.
3. Shen Y.D., Lin L.H., Chiang H.J., Ou K.L., Cheng H.Y. Research of electrosurgical unit with novel antiadhesion composite thin film for tumor ablation: Microstructural characteristics, thermal conduction properties, and biological behaviors // Journal of Biomedical Materials Research – Part B: Applied Biomaterials. – 2016. - Vol. 104, No. 1. – P. 96-105.
4. Filip P. Titanium-Nickel Shape Memory Alloys in Medical Applications. In: Titanium in Medicine. Engineering Materials (Eds. Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P.). – Berlin: Springer, 2001. – P. 53-86.
5. Radev D.D. Nickel-Containing Alloys for Medical Application Obtained by Methods of Mechanochemistry and Powder Metallurgy // International Scholarly Research Notices. – 2012. – Vol. 2012. – Article ID 464089.



**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

**Российского химического  
общества им. Д. И. Менделеева**



**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXV**

**№ 6 (241)**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева  
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9