

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

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

**Том XXXIII**

**№ 8**

Москва  
2019

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 XXXIII,  
У78 № 8 (218). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. – 103 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2019», XXXIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019», 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

Бутенков Д.А., Петрова О.Б.

**СИНТЕЗ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ ДЛЯ СКЛЕИВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ ЛАЗЕРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА..... 7**

Винокурова О.В., Почиталкина И.А.

**ПОДБОР КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИРОДНЫХ ОРТОФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ С МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ..... 10**

Довнарлович А.Д., Кривобородова С.Ю., Гришечкин М.Б., Суханова Е.А., Аветисов И.Х.

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ВЫСОКОЧИСТОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПАРАТЕЛЛУРИТА ПАРОФАЗНЫМ МЕТОДОМ В РЕАКТОРЕ ПРОТОЧНОГО ТИПА ..... 12**

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

**АНАЛИЗ ПРОЦЕССА НАКОПЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В РЕЦИРКУЛЯЦИОННОМ РАСТВОРЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА ..... 15**

Кулемина А. Е., Почиталкина И.А.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Al, Fe (III) В АЗОТНО-КИСЛОТНОЙ ВЫТЯЖКЕ..... 17**

Почиталкина И.А., Х.Ф. Ле, Ч.Т. Ву

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСИ КАРБОНАТОВ В БЕДНОМ АПАТИТЕ ЛАОКАЙ..... 19**

Лопатина М.М., Ханмурзина Е.А., Петров А.Ю., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА ..... 21**

Макарищева Д.Д., Решетникова Ю.А., Дудолодов А.О., Алехина М.Б., Иванов А.Г.

**КРЕМНЕЗЕМЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИМИДАЗОЛЬНЫМИ ГРУППАМИ, ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ АРГОНА ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ..... 24**

Морозов А.Н., Крюков А.Ю., Десятков А.В.

**ПРОЗРАЧНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ НАНОНИТЕЙ СЕРЕБРА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК..... 27**

Мухсинова А.Д., Ахметшин Э.А.

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ИСКУССТВЕННОГО РУБИНА ДЛЯ ЮВЕЛИРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ С ЦЕЛЬЮ ПРИДАНИЯ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ ПРИЗНАКОВ, ПРИСУЩИХ ПРИРОДНОМУ РУБИНУ ..... 30**

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

**ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА СВИНЦА И ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ ..... 33**

Рысев А.П., Конькова Т.В.

МЕХАНИЗМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПРИРОДНОЙ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ  
ГЛИНЫ КАТИОННЫМ ПАВ ..... 36

Серкина К.С., Жабенец А.И., Степанова И.В., Петрова О.Б.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi-GeO}_2$  ..... 39

Тихоненко О.Ю., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В., Степко А.А.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОСФАТНЫХ  
СВЯЗУЮЩИХ И ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ ..... 42

Тхант Зин Пью, Морозов А.Н., Михайличенко А.И.

ЛЕГИРОВАННЫЕ ИОНАМИ МЕДИ НАНОТРУБКИ ДИОКСИДА ТИТАНА ..... 45

Фидченко М.М., Омельяненко Л.В., Отырба Г.Г., Алехина М.Б.

УГЛЕРОДОМИНЕРАЛЬНЫЕ АДсорбЕНТЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ  
СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПАВ ..... 48

Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В., Ле Тхи Май Хуонг

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗЭ ПРИ ОЧИСТКЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ  
СУЛЬФОКАТИОНИТОМ В ПРИСУТСТВИИ ПРИМЕСЕЙ  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  И  $\text{Ca}^{2+}$  ..... 50

Чумак К.А., Решетникова Ю.А., Дудолодов А.О., Цыганков П.Ю., Алехина М.Б.

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ  
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ АРГОНА ИЗ ГАЗОВЫХ  
СМЕСЕЙ ..... 53

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

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

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ОБРАБОТКЕ  
ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО  
ИЗВЛЕЧЕНИЯ СМЕСИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И  
НИКЕЛЯ ..... 57

Давыдкова Т.В., Милютин А.Д., Колесников А.В.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО РАДИУСА И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО  
ПОТЕНЦИАЛА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЧАСТИЦ  
АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ..... 60

Дедов Н.А., Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н.

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ КАЛЬЦИЯ В ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ С  
АЛЮМИНИЕМ И ЦИНКОМ ..... 63

Иншакова К.А., Харитонова Ю. В., Бродский В.А., Малькова Ю.О.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (III) ИЗ  
ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО РАСТВОРА СУЛЬФАТА МАГНИЯ МЕТОДОМ  
ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ ..... 66

Колесникова А.И., Царькова Т.Г., Евсеев А.К., Горончаровская И.В., Шабанов А.К. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМИРУЕМОСТИ МЕМБРАНЫ ЭРИТРОЦИТОВ ПРИ ИХ ХРАНЕНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	68
Колесников В.А., Милютин А.Д., Вороненко И.А. ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОРОШКООБРАЗНОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ «ОУ-Б» ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ КОАГУЛЯНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ .....	71
Мягкова И.Н., Горончаровская И.В., Царькова Т.Г., Соколова А.А., Евсеев А.К. ВЛИЯНИЕ ГЕМОЛИЗА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В СУСПЕНЗИИ ЭРИТРОЦИТОВ .....	74
Ненашева А.С., Гайдукова А.М. ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ АКТИВНОГО УГЛЯ МАРКИ «ОУ-А» ИЗ СТОЧНЫХ ВОД В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА.....	77
Половинкина В.А., Колесников А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	80
Потапова К.А., Десятов А.В., Крюков А.Ю., Морозов А.Н., Колесников В.А. ПРОЗРАЧНЫЕ НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК .....	83
Тураев Д.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ НОВОГО НЕРАСТВОРИМОГО АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АРМИРОВАННОГО ДИОКСИДА СВИНЦА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ЦИНКА В НОВОМ МЕТОДЕ РЕГЕНЕРАЦИИ МЕДНО-АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИД- ИЛИ СУЛЬФАТ-ИОНЫ.....	85
Тхан Зо Хтай, Масляникова Д.В. ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (III) В ПРИСУТСТВИИ АНИОННЫХ ПАВ .....	88
Филиппов В.Л., Графушин Р.В. ФОРМИРОВАНИЕ БИКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ .....	90
Хейн Т.А. ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИЯ И СЕДИМЕНТАЦИЯ В ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СМЕСИ ГИДРОКСИДОВ ТЯЖЁЛЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ .....	93
Шашкова Т.М., Горончаровская И.В., Царькова Т.Г., Евсеев А.К. ВЛИЯНИЕ ПРЕДОБРАБОТКИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРУЕМЫХ КОМПОЗИТОВ .....	96
Щербакова Л.А., Хейн Тху Аунг, Колесников А.В. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО – АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ФЛОКУЛЯНТОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО СОВМЕСТНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ Zn И Ni ИЗ СТОЧНЫХ ВОД .....	99

# **Химическая технология неорганических веществ**

УДК 54-161.6: 666.249.1: 535.14

Бутенков Д.А., Петрова О.Б.

## СИНТЕЗ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ ДЛЯ СКЛЕИВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ ЛАЗЕРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

**Бутенков Дмитрий Андреевич**, студент кафедры химии и технологии кристаллов, bastion444@gmail.com;

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

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*Разработаны составы легкоплавких стекол для склеивания элементов лазерной керамики из иттрий-алюминиевого граната, в том числе легированные Sm для подавления суперлюминесценции. Стекла обладают коэффициентом линейного термического расширения и показателем преломления отличающимся от иттрий-алюминиевого граната не более 1,5%.*

**Ключевые слова:** лазерные элементы, иттрий-алюминиевый гранат, легкоплавкие стекла, суперлюминесценция

## SYNTHESIS OF LOW-MELTING GLASSES FOR THE GLUING OF DETAILS OF LASER CERAMICS ON THE BASIS OF YTTRIUM-ALUMINUM GRANATE

**Butenkov D.A., Petrova O.B.**

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

*Low-melting glass compositions have been developed for bonding elements of yttrium-aluminum garnet laser ceramics, including doped Sm to suppress superluminescence. Glasses have a linear thermal expansion coefficient and a refractive index of 1.5% different from yttrium aluminum garnet.*

**Keywords:** laser elements, yttrium-aluminum garnet, low-melting glass, superluminescence

Создание прозрачной керамики лазерного качества открывает огромные перспективы повышения мощности лазерных систем. Керамические лазерные среды позволяют создавать элементы большой апертуры, с равномерным распределением активаторов в среде. Для эффективной работы мощных технологических и специальных лазеров необходимо создавать большую инверсию населенностей, повышая мощность накачки. Однако при высоких мощностях появляются и нежелательные эффекты, например, суперлюминесценция. В результате отражения излучения от границы активного элемента и окружающей среды возникают паразитные моды, которые снижают инверсную заселенность и соответственно, выходную мощность. Решение проблемы найдено в создании специального поглощающего слоя по периферии активного элемента, который сможет поглотить излучение на длине волны суперлюминесценции [1].

С другой стороны важным направлением в создании лазеров с полупроводниковой накачкой является разработка композитных лазерных элементов, которые состоят из различных частей, объединенных в единое целое тем или иным способом. К числу используемых сегодня способов создания композитных элементов относится технология диффузионного сращивания однотипных кристаллов и сопряжение оптических деталей

методом «оптического контакта» и склейка легкоплавкими стеклами [2]. Например, элементы из иттрий-алюминиевого граната (YAG) для мощных лазеров с продольной накачкой, состоят из двух частей – «чистого» YAG, не содержащего активатора, и активной области из YAG:Nd. При этом не активированная часть элемента являлась фактически тепловым буфером и механическим протектором, обеспечивающим эффективный теплоотвод и препятствующим возникновению значительных напряжений и деформации лазерного элемента при интенсивной лазерной накачке. Использование такого композитного элемента позволяет на порядок уменьшить термическое напряжение и наведенное двулучепреломление, а также существенно улучшить выходные характеристики лазера.

Таким образом, появляется задача качественного соединения элементов лазерной керамики (с частями с другими легирующими добавками, с конструктивными нелегированными частями). Одним из распространённых способов скрепления является склейка и пайка легкоплавкими стеклами [3-6]. Проблема заключается в том, что у существующих стёкол для склейки и пайки изделий электроники слишком высокий коэффициент теплового расширения по сравнению с наиболее разработанной на сегодня лазерной керамикой на основе иттрий-алюминиевого граната. В процессе

работы прибор неизбежно будет нагреваться, неравномерное расширение материалов приведет к возникновению напряжений и последующему разрушению соединения.

Целью данной работы был подбор и исследование различных составов легкоплавких стёкол для соединения элементов лазерной керамики на основе иттрий-алюминиего граната легированного неодимом. Основными параметрами согласования между стеклом и керамикой являются КЛТР и показатель преломления, которые должны быть как можно более близкими.

В качестве отправного момента подбора легкоплавких стёкол послужил патент [3], в котором показаны легкоплавкие стёкла, применяемые как периферийный поглощающий слой на монокристаллическом лазерном элементе из YAG. Основой для такого материала являются легкоплавкие стёкла в системе  $PbO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-ZnO$ . Они прозрачны для длин волн накачки (800-900 нм), но обеспечивают поглощение на длине волны суперлюминесценции 1064 нм, вызванное добавлением ионов  $Sm^{3+}$ .

Были разработаны составы как с добавлением Sm для соединения с элементами для подавления суперлюминесценции, так и составы, не имеющие полос поглощения – для соединения с конструктивными нелегированными частями

лазерных элементов. Во втором случае Sm замещали редкоземельными элементами (РЗЭ), не имеющими  $f-f$  переходов в видимой и ИК-области: Lu, Gd, Y, либо разрабатывали состав без РЗЭ. Методика синтеза стекол в корундовых тиглях позволила не добавлять в шихту дополнительный оксид алюминия.

Для измерения КЛТР стеклов на кварцевом dilatометре Ботвинкина были изготовлены отливкой в специальную дюралевую форму образцы в виде столбиков круглого сечения диаметром 5 мм и длиной 45-50 мм. Было синтезировано две серии стекол. Величина КЛТР стёкол 1 серии оказалась выше КЛТР YAG на 7-9 % (табл. 1). Для уменьшения КЛТР в составе стекла уменьшили содержание оксидов свинца бора и увеличили содержание оксида кремния. Стекла 2 серии показали КЛТР практически равный КЛТР YAG.

Для образца без РЗЭ зафиксирована самая низкая температура стеклования и самый высокий КЛТР. В отсутствие крупных редкоземельных ионов требуется меньше энергии для растягивания и разрыва сетки в стекле.

Полученные показатели преломления стекол измеряли на плоскопараллельных пластинках двумя методами – методом Лодочникова и с помощью геологического рефрактометра и иммерсионной жидкости с показателем преломления 1,8 (табл. 2).

Таблица 1. Характеристические температуры и КЛТР стекол.

Состав шихты, мол. %	Температура стеклования, $T_g \pm 5^\circ C$	КЛТР, $\times 10^{-6} K^{-1}$
1 серия		
38PbO-36B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -16SiO <sub>2</sub> -8,5ZnO-2,5Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	303	8,53±0,05
38PbO-36B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -16SiO <sub>2</sub> -8,5ZnO-2,5Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	308	8,53±0,06
38PbO-36B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -16SiO <sub>2</sub> -8,5ZnO-2,5Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	305	8,35±0,08
2 серия		
35PbO-33B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -21SiO <sub>2</sub> -8,5ZnO-2,5Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	301	7,91±0,04
35PbO-33B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -21SiO <sub>2</sub> -8,5ZnO-2,5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	299	7,80±0,04
Без РЗЭ		
36PbO-34B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -21SiO <sub>2</sub> -9ZnO	283	9,34±0,07
YAG:Nd	-	7,8

Таблица 2. Показатели преломления стекол

Состав шихты, мол. %	Методом Лодочникова	С помощью рефрактометра, $\pm 0,002$
1 серия		
38PbO-36B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -16SiO <sub>2</sub> -8,5ZnO-2,5Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,69±0,01	1,791
38PbO-36B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -16SiO <sub>2</sub> -8,5ZnO-2,5Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,78±0,05	1,791
38PbO-36B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -16SiO <sub>2</sub> -8,5ZnO-2,5Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,88±0,02	1,787
2 серия		
35PbO-33B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -21SiO <sub>2</sub> -8,5ZnO-2,5Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,71±0,05	1,787
35PbO-33B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -21SiO <sub>2</sub> -8,5ZnO-2,5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,70±0,02	1,788
Без РЗЭ		
36PbO-34B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -21SiO <sub>2</sub> -9ZnO	1,78±0,04	1,789
YAG:Nd	1,815	

Разница с показателях преломления между разработанными стеклами и YAG составила 1-1,5%.

Исследование реального состава стекол методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) проводили на сканирующем электронном микроскопе модели Tescan VEGA3-LMU с термокатодом из гексаборида лантана, оборудованным детектором для энергодисперсионной спектроскопии (EDS Oxford Instruments X-MAX-50), при ускоряющем

напряжении 30 кВ. Для каждого образца были измерены не менее 10 точек. РСМА показал, что по сравнению с номинальным составом (составом шихты) стекла заметно обогащаются оксидом алюминия и обедняются оксидом бора и цинка.

Сравнение реального состава разработанного стекла с наиболее близким составом из [3] (табл.3) показало, что в нашем составе несколько больше оксида кремния и меньше оксида бора. В тоже время много оксида алюминия перешло в стекла из материала тигля.

Таблица 3. Сравнения составов разработанного стекла и стекла из [3].

Оксид (реактив)	Состав, мол.%		
	Разработанное стекло (по шихте)	Разработанное стекло (по анализу)	Состав №3 из [3]
PbO	35	34,43	35,73
SiO <sub>2</sub>	21	21,93	13,58
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33	22,96	32,30
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	2,40	2,44
ZnO	8,5	8,36	8,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	9,92	7,70
ВСЕГО	100	100	100

На спектре поглощения стекол (рис.1), легированных Sm, видны типичные линии поглощения, связанные с переходами с основного уровня  $^6H_{5/2}$  на возбужденные уровни. Полоса поглощения  $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{9/2}$  с максимумом на длине волны 1064 нм, может быть использована для поглощения суперлюминесценции в твердотельных лазерах YAG:Nd.

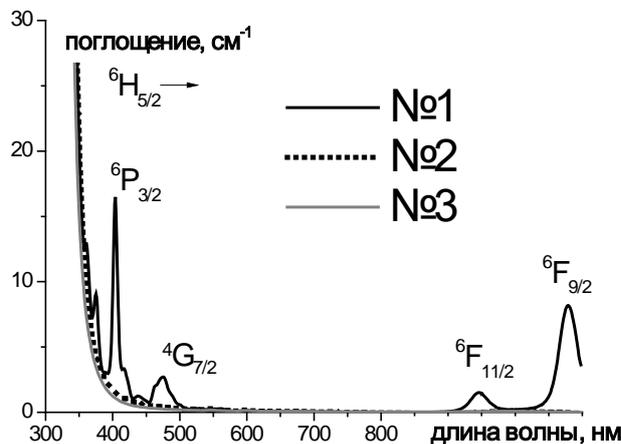


Рис. 1. Спектры поглощения. №1 -35PbO - 33B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-21SiO<sub>2</sub>-8,5ZnO-2,5Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; №2 - 36PbO - 34B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-21SiO<sub>2</sub>-9ZnO; №3 -35PbO - 33B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-21SiO<sub>2</sub>-8,5ZnO-2,5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

По совокупности свойств наиболее подходящими для склейки керамики YAG являются составы:

35PbO-33B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-21SiO<sub>2</sub>-8,5ZnO-2,5Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; КЛТР (7,76 ± 0,04) × 10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>, показатель преломления 1,787±0,002.

35PbO-33B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-21SiO<sub>2</sub>-8,5ZnO-2,5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; КЛТР (7,84 ± 0,04) × 10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>, показатель преломления 1,788±0,002.

### Список литературы

1. Безотосный В. В., Балашов В. В., Булаев В. Д., Каминский А. А., Канаев А. Ю., Кравченко В. Б., Киселев А. В., Копылов Ю. Л., Коромыслов А. Л., Крохин О. Н., Лопухин К. В., Лысенко С. Л., Панков М. А., Полево К. А., Попов Ю. М., Чешев Е. А., Тупицын И. М. Генерационные характеристики новых лазерных керамик отечественного производства // Квантовая электроника – 2018. Т. 48. № 9. – С. 802–806.
2. Шестаков А. Активные элементы твердотельных лазеров с полупроводниковой накачкой // Фотоника – 2007. Т.5. – С. 30-32.
3. Бойко Р.М., Шестаков А.В., Шестакова И.А. ФГУП Научно-исследовательский институт Полос им. М.Ф. Стельмаха. Патент RU 2516166 «Активный элемент из иттрий-алюминиевого граната, легированного неодимом, с периферийным поглощающим слоем».
4. Геодакян Д.А., Петросян Б.В., Степанян С.В., Варданян Р.А., Геодакян К.Д. Легкоплавкие свинецсодержащие стёкла // Материаловедение. 2007. №3. С. 441-447.
5. Корякова З., В. Битт. Легкоплавкие стекла с определенным комплексом физико-механических свойств // Компоненты и технологии. 2004. № 5. С. 126-128.
6. Голуе В. I., Гордеев Ю. С., Носенко О. В. Властивості легкоплавких стекол в системі PbO–ZnO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2018. № 4. P. 92-96.

УДК 628.161.2

Винокурова О.В., Почиталкина И.А.

**ПОДБОР КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИРОДНЫХ ОРТОФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ С МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ**

Винокурова Ольга Владимировна, аспирантка кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Почиталкина Ирина Александровна, к.т.н., доцент 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*В ходе работы рассмотрен процесс извлечения целевого компонента и растворимых примесей из природных ортофосфатов при различных условиях. Определены текстурные характеристики фосфатного сырья и его нерастворимого остатка. Получены кинетические зависимости процесса разложения.***Ключевые слова:** фосфорит, кислотное разложение, нерастворимый остаток, кинетика гетерогенных реакций**SELECTION OF THE KINETIC EQUATION OF THE HETEROGENEOUS INTERACTION OF NATURAL CALCIUM ORTHOPHOSPHATES WITH MINERAL ACIDS**

Vinokurova O.V., Pochitalkina I.A..

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

*In the course of the work, the process of extracting the target component and soluble impurities from natural orthophosphates under various conditions is considered. The textural characteristics of phosphate raw material and its insoluble residue are determined. The kinetic dependences of the decomposition process are obtained.***Keywords:** phosphorite, acid decomposition, insoluble residue, heterogeneous reaction kinetics.

Основное уравнение химической кинетики основано на законе действующих масс:

$$w = -\frac{dc}{dt} = k \cdot f(C_A C_B \dots) \quad (1)$$

Особенностью гетерогенных процессов, к которым относится кислотное разложение фосфатного сырья, является зависимость скорости процесса от характеристик поверхности раздела фаз (2) и необходимость ее учета при выборе математического описания [1, 2].

$$w = -\frac{dc}{dt} = k \cdot F \cdot f(C_A C_B \dots) \quad (2)$$

Накопленный опыт изучения кинетики взаимодействия ортофосфатов кальция с минеральными кислотами основан на анализе жидкой фазы [3] и, соответственно, математическом

описании процесса без учета поверхности контакта фаз. Определение текстурных характеристик и размера частиц полпинского фосфорита позволило получить новые данные об изменении параметров твердой фазы в процессе кислотного разложения [4] и осуществить попытку поиска кинетических закономерностей при разложении фосфатного сырья различного генезиса.

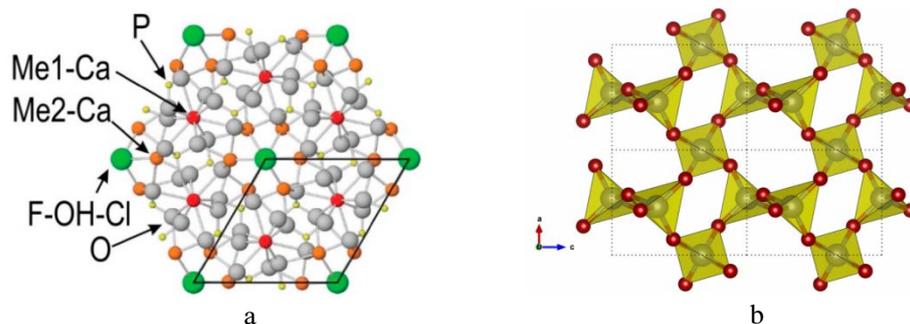
Согласно данным химического анализа [5], в состав фосфорита Брянской области входит значительная доля кремния в виде альфа-кварца (рис.1), которая составляет около 30% от массы исходного сырья. Альфа-кварц является устойчивым по отношению к используемой азотной кислоте, поэтому он на 98% представляет собой нерастворимый остаток по завершении процесса экстракции [6]. Мезопористая структура  $\alpha$ -кварца является матрицей для растворимых компонентов.

Рис. 1 Кристаллическая структура минералов апатитовой группы (а) и альфа-кварца (б)

В динамике процесса разложения фосфорита получены кинетические зависимости целевого компонента ( $P_2O_5$ ) и основных сопутствующих примесей ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ), текстурные характеристики твердой фазы. Установлено, что в исследуемых диапазонах концентраций кислоты 0,1–1 М, температуры 10–50°C и времени 0–600 с значения скоростей извлечения щелочноземельных металлов и  $P_2O_5$  коррелируют между собой, а скорость извлечения примесей полупрозрачных оксидов повышается с увеличением концентрации кислоты и времени экстракции.

Получение приведенной константы скорости процесса извлечения растворимых компонентов к поверхности твердой фазы, на наш взгляд, поможет подобрать корректное математическое описание.

В зависимости от природы происхождения ортофосфатов кальция [7] их текстурные характеристики [8] значительно отличаются друг от друга и, соответственно, будут различаться механизмы взаимодействия и кинетические параметры процесса.

#### Список литературы:

1. Барре, П. Кинетика гетерогенных процессов [Текст] / П. Барре. – М. : Мир, 1976. – 399 с.
2. Дьяченко, А. Н. Химическая кинетика гетерогенных процессов [Текст] / А. Н. Дьяченко, В. В. Шагалов; Томский политех. университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2014. – 102 с.
3. Окрушко, Е. Ю. Кинетика азотнофосфорнокислотного разложения полупрозрачного фосфорита [Текст] / Е. Ю. Окрушко, И. А. Почиталкина, И. А. Петропавловский // Успехи в химии и хим. технологии : сб. науч. тр. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2014. – Т. 28, № 5. – С. 133–135.
4. Почиталкина, И. А. Исследование поведения твердой фазы в процессе кислотного разложения полупрозрачного фосфорита [Текст] / И. А. Почиталкина, Д. Ф. Кондаков [и др.] // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2017. – Т. 60, вып. 10. – С. 48–52.
5. Почиталкина, И. А. Текстура-структурные характеристики фосфорита Полупрозрачного месторождения [Текст] / И. А. Почиталкина, Д. Ф. Кондаков [и др.] // Журн. неорг. химии. – 2017. – Т. 62, № 11. – С. 1503–1506.
6. Винокурова, О. В. Свойства нерастворимого остатка после кислотной экстракции высококремнистого фосфатного сырья [Текст] / О. В. Винокурова, Я. В. Зайцева [и др.] // Успехи в химии и хим. технологии : сб. науч. тр. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2018. – Т. 32, № 3 (199). – С. 30–31.
7. Титов, А. Т. Микроструктура и механизм образования фосфата кальция в современных фосфоритах [Текст] / А. Т. Титов, Г. Н. Батуринов // Доклады АН. – 2008. – Т. 418, № 6. – С. 821–824.
8. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст] / С. Грег, К. Синг ; пер. с англ. – М. : Мир, 1984. – 306 с.

УДК 546.24:54-482:54-31

Довнарovich А.Д., Кривобородова С.Ю., Гришечкин М.Б., Суханова Е.А., Аветисов И.Х.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ВЫСОКОЧИСТОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПАРАТЕЛЛУРИТА ПАРОФАЗНЫМ МЕТОДОМ В РЕАКТОРЕ ПРОТОЧНОГО ТИПА

**Довнарovich Алексей Денисович**, обучающийся факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Кривобородова Светлана Юрьевна**, обучающаяся факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Гришечкин Михаил Борисович**, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов;

**Суханова Екатерина Андреевна**, к.х.н, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов;

**Аветисов Игорь Христофорович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов, e-mail: igor\_avetisov@mail.ru;

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

*Получение высокочистых оксидов металлов является крайне актуальным в связи с повышающимися требованиями к функциональным характеристикам монокристаллов на их основе. Разработка универсального подхода для проведения парофазного синтеза с минимальным количеством реагентов требует создания численной модели процессов и ее верификации. В работе с использованием программного пакета ANSYS FLUENT была разработана численная модель процесса парофазного синтеза оксида теллура (IV) и выполнена ее верификация на экспериментальной установке.*

**Ключевые слова:** оксид теллура (IV), численное моделирование, парофазный синтез, проточный реактор

## OPTIMIZATION OF SYNTHESIS PROCESS OF HIGH-PURE CRYSTALLINE PARATELLURITE BY VAPOR-PHASE TECHNIQUE USING THE FLOW TYPE REACTOR

Dovnarovich A.D., Krivoborodova S.Yu., Grishechkin M.B., Sukhanova E.A., Avetissov I.Ch.  
D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The production of high-purity metal oxides is extremely important due to the increasing demands on the functional characteristics of single crystals based on them. The development of a universal approach for carrying out vapor-phase synthesis with a minimum amount of reagents requires the creation of a numerical model of the process and its verification. A numerical model of the process of vapor-phase synthesis of tellurium (IV) oxide has been developed using the ANSYS FLUENT software and verified on an experimental setup.*

**Keywords:** tellurium (IV) oxide, numerical simulation, vapor phase synthesis, flow reactor

### Введение

Получение высокочистых оксидов для выращивания монокристаллов, используемых в оптике и фотонике является крайне актуальной задачей в связи с возрастающими требованиями к функциональным характеристикам монокристаллов, выращиваемых из этих оксидов. Монокристаллы парателлурифта ( $\beta$ -TeO<sub>2</sub>) являются на сегодняшний день одним из наиболее эффективных материалов для акустооптического управления процессами в лазерных системах с мощным оптическим излучением [1], однако такой кристалл должен обладать примесной чистотой не ниже 99,999 мас.% без ОН-группы, которые внедряются при использовании окисления и перекристаллизации в азотной кислоте [2]. Альтернативным способом является парофазный синтез с прямым окислением паров теллура [3]. Такой метод позволяет получать безводный диоксид теллура высокой примесной чистоты. Однако решение такой многопараметрической задачи экспериментальным путем крайне неэффективно. Современные методы численного моделирования призваны сократить объем экспериментов и сроки проведения разработки. Поэтому создание универсальной численной модели процесса парофазного синтеза

оксидов является актуальной и составляет основную цель данной работы.

### Численное моделирование

Моделирование процесса проводили с использованием программного пакета ANSYS в приближении двумерной осесимметричной модели (Рис. 1). Расчетная сетка состоит из четырехугольных элементов. Размер ячеек для газовой фазы и для деталей толщиной до 5 мм составлял 0,2 мм; для остальных деталей размер ячейки составлял 0,5 мм. Общее число ячеек . Для расчета использовали прямое решение уравнения Навье-Стокса, дополненное уравнением неразрывности; уравнение баланса энергии, дополненное расчетом излучательного теплопереноса; уравнения массового баланса при химической реакции, дополненное основным постулатом химической кинетики и уравнением Аррениуса. Потоки были рассчитаны в приближении идеального газа. Для теллура и оксида теллура коэффициенты переноса определялись через кинетическую теорию, дополненную учетом интеграла столкновений. Для веществ и материалов были использованы справочные физико-химические данные [4,5] с учетом их зависимости от температуры.

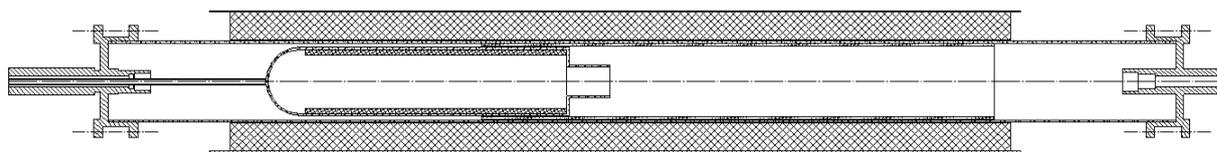
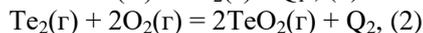


Рис. 1. Эскиз реактора проточного типа для окисления теллура парофазным методом

Процесс образования парателлурида представлен в модели двумя химическими реакциями:



К модели выдвигались следующие требования: получение протекание реакции отсутствие чрезмерного перегрева реактора (поскольку  $Q_1 < Q_2$ ); реакция окисления не должна происходить в зоне испарения;

Оптимизация температурного режима проводилась с учетом следующих параметров: массовый расход  $\text{TeO}_2$  10 г/ч; полнота протекания реакции не ниже 99%; максимальная температура в

зоне не должна превышать температуру плавления оксида теллура 733 °С.

Результаты оптимизации температурно профиля в реакторе до протекания химической реакции приведены на Рис. 2. Экзотермический характер реакции приводил к изменению температуры, профиль распределения которой отображен на Рис. 3.

Анализ показал, что оптимизированный температурный профиль обеспечивает протекание реакции в зоне, расположенный на незначительном удалении от сопла испарителя теллура (Рис. 4), что обеспечивает эффективное пространственное разделение исходного вещества и продукта реакции.

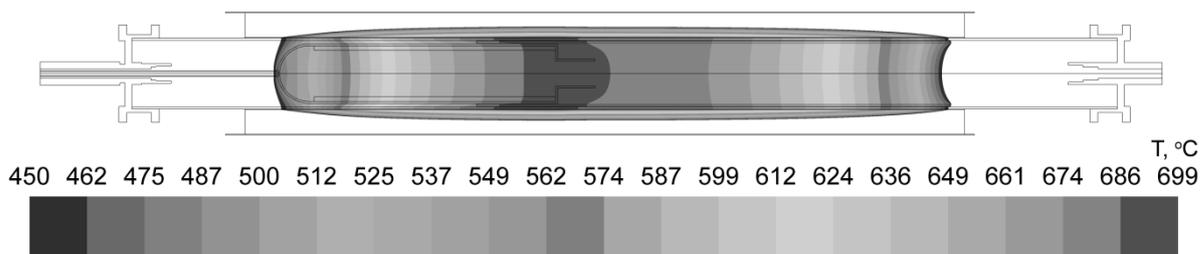


Рис. 2. Распределение температур в реакторе до начала протекания химической реакции

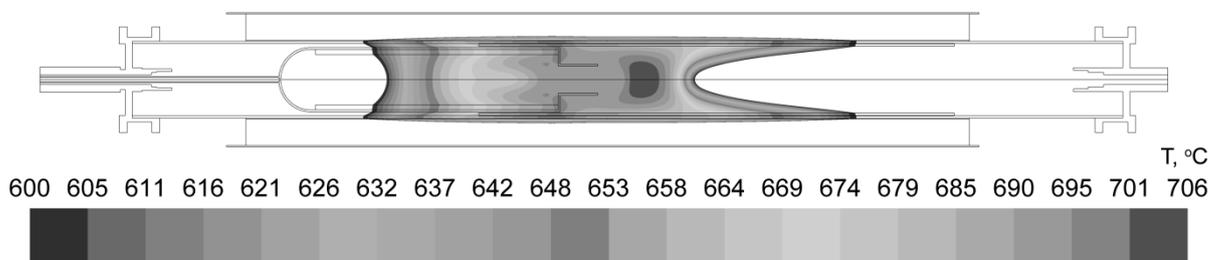


Рис. 3. Распределение температур в реакторе во время протекания химической реакции

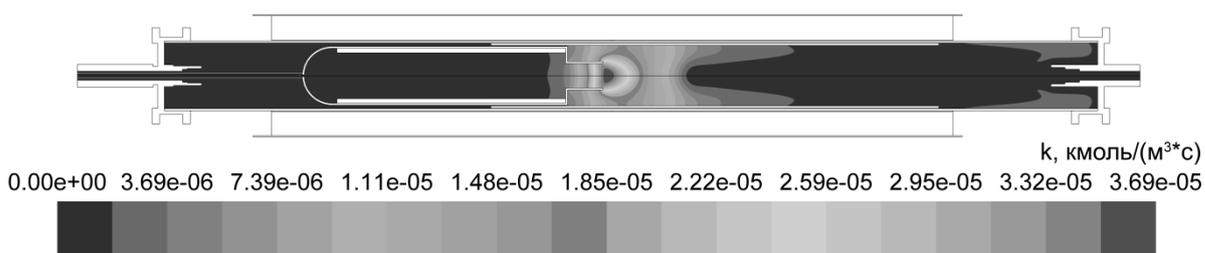


Рис. 4. Объемная скорость протекания химической реакции

### Экспериментальная часть

Синтез высокочистого оксида теллура (IV) проводили парофазным методом в реакторе проточного типа на лабораторной установке «УСОТ» (рис. 5) при оптимизированных в результате численного моделирования

технологических параметрах. В качестве исходного вещества использовали теллур марки Т-сТ (ТУ 1769-096-00194429-2004). Навеску исходного теллура загружали в испаритель, который затем соединяли с приемником синтезированного вещества и помещали в реактор (1). Реактор устанавливали в

двухзонную резистивную печь (3), обеспечивающую расчетный температурный профиль. Далее реактор присоединяли к вакуумной и газонапускной системам посредством грибковых уплотнений (2); вакуумировали до заданного давления, напускали газ-носитель (аргон) и реакционный газ (кислород) с заданным расходом. Синтез проводили в течение 20 ч. Анализ содержания примесей в продукте проводили методом масс-спектрометрии с

индуктивно-связанной плазмой (NexION-300D).

Препарат  $\text{TeO}_2$ , полученный при технологических параметрах, полученных в результате численного моделирования, представлял собой белое кристаллическое вещество, без примеси элементарного теллура. Чистота препарата по данным ИСП-МС составила не менее 99,9997 мас.% с учетом пределов обнаружения (рис. 6).

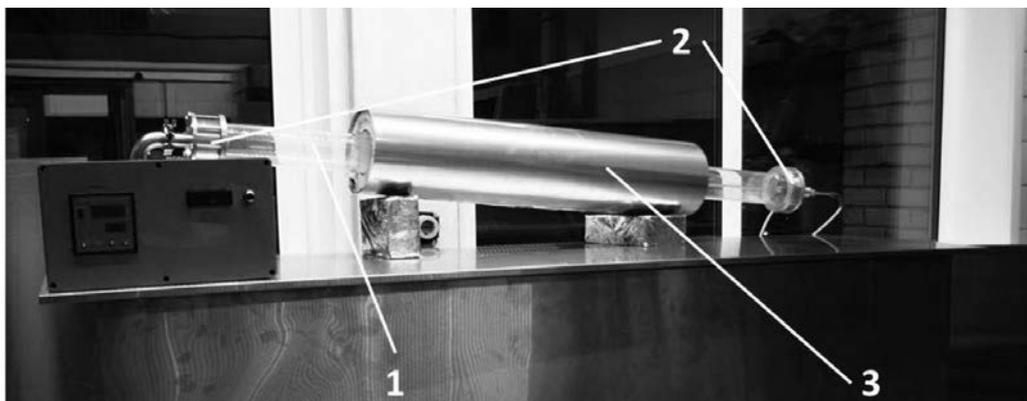


Рис. 5. Установка для синтеза высокочистого оксида теллура (IV): 1 – реактор с испарителем и приемником, 2 – грибковые уплотнения, 3 – двухзонная печь.

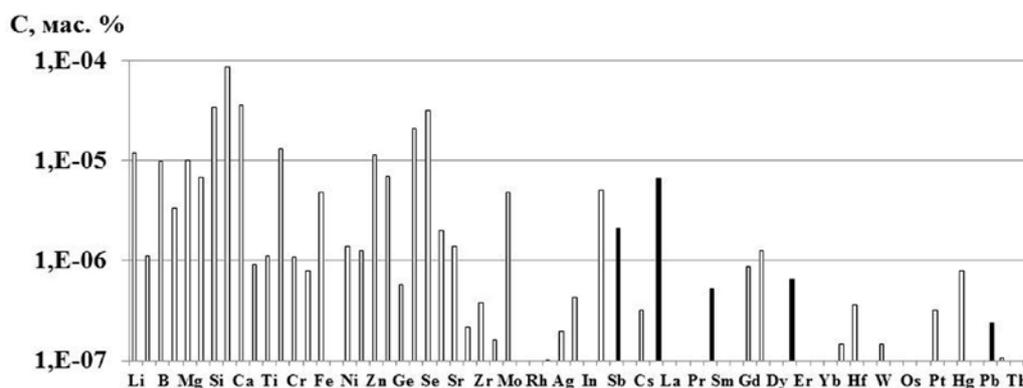


Рис. 6. Результат примесного анализа образца  $\text{TeO}_2$ , полученного парофазным методом при оптимизированных значениях технологических параметров. Черным цветом показаны измеренные концентрации примесей, белым – пределы обнаружения.

### Заключение

Разработана численная модель процесса парофазного синтеза оксидов путем объемной кристаллизации в атмосфере кислорода парообразного металла. Модель верифицирована путем экспериментальной проверки при синтезе оксида теллура (IV). Полученный кристаллический препарат имеет химическую чистоту 99,9997 мас.%.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект RFMEFI57418X0186).

### Список литературы

[1] N.F. Declercq at al. Enhanced anisotropy in Paratellurite for inhomogeneous waves and its possible importance in the future development of acousto-optic devices // *Ultrasonics*, 2006, V. 44, P. e833-e837.

[2] Y. Chu at al. Growth of the high quality and large size paratellurite single crystals // *J. Cryst. Growth*, 2006, V 295(2), P. 158-161.

[3] M.V.Grishechkin at al. Extra Pure Tellurium Oxide for the Growth of High Quality Paratellurite Crystals // 5th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes: Book of Abstracts (Miskolc-Lillafüred, Hungary October 8-12, 2018) – Miskolc, 2018. – P.111.

[4] Герасимов А.Н. Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. VI / А.Н. Герасимов, А.М. Крестовников, С.И. Горбов // М.: Металлургия, 1974 — 312 с.

[5] Green D.W., Perry R.H. Perry's chemical engineers' handbook — 8<sup>th</sup> edition — The McGraw-Hill Companies, Inc., 2008. — 2728 P.

УДК 628.161.2

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

**АНАЛИЗ ПРОЦЕССА НАКОПЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В РЕЦИРКУЛЯЦИОННОМ РАСТВОРЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА****Кондаков Дмитрий Феликсович**, с.н.с. ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва, e-mail: Oldradi@mail.ru.**Почиталкина Ирина Александровна**, доцент кафедры технологий неорганических веществ и

электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

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

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

**Сибирякова Ирина Борисовна**, бакалавр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Костанов Илья Максимович**, бакалавр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Кутафина Юлия Олеговна Фролова Елена Алексеевна**,**Петропавловский Игорь Александрович**, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

С целью определения условий насыщения рециркуляционного раствора солями  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  при получении монокальцийфосфата проведено 25 циклов разложения небогащенного фосфорита ( $C_{P_2O_5}=15.3\%$  масс.) солянофосфорнокислотным разложением. По результатам определения содержания анализируемых компонентов отмечается их монотонное увеличение.

**Ключевые слова:** фосфорит, разложение, рециркуляционный раствор, соли Me ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ).

**ANALYSIS OF THE PROCESS OF ACCUMULATION OF IMPURITIES IN A RECYCLATION SOLUTION AT THE PRODUCTION OF MONOCALENTS OF PHOSPHATE**

Kondakov D.F., Pochitalkina I.A., Sibiryakova I.B., Kostanov I.M., Petropavlovsky I.A.

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) Russia, Moscow

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

In order to determine the conditions of saturation of the recirculation solution with Me  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  salts, 40 monolithium phosphate was obtained in 40% decomposition of raw phosphorite ( $C_{P_2O_5} = 15.3$  wt.%) By hydrochloric acid decomposition. According to the results of determining the content of the analyzed components, their monotonous increase is noted.

**Keywords:** phosphorite, decomposition, recirculation solution, salt  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ .

Получение монокальцийфосфата (МКФ) из бедного сырья осуществляли по реакции:



в соответствии с методикой, приведенной в работе [1].

Алгоритм работы: приготовление исходного солянофосфорнокислотного раствора и проведение первого цикла разложения фосфорита. Разделение полученной суспензии на кристаллический продукт МКФ и маточный раствор. Корректировка состава и объема маточного раствора и повторение цикла. Обработка полученных данных и построение графических зависимостей.

В результате каждого цикла разложения бедного полпинского фосфорита (таблица 1), продолжительность которого составляла 90 мин, в лабораторном реакторе с якорной мешалкой при скорости 120об/мин в изотермических условиях получали суспензию. Ее разделяли методом фильтрования на обогреваемой воронке на кристаллическую фазу – МКФ и маточный раствор, после чего выполняли химический анализ фильтрата последовательным осаждением катионов  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ . Краткое описание методов их количественного определения представлено в таблице 2.

Таблица 1. Усредненный химический состав основных компонентов фосфорита Полпинского месторождения (% масс.)

$P_2O_5$	CaO	MgO	$Fe_2O_3$ +	F	$CO_2$	$SiO_2$
15.3	27.4	0.23	2.97	0.01	5.00	32.9

Таблица 21. Комплексометрический метод определения катионов в пересчете на оксиды (% масс.).

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
25 мл анализируемого раствора + сульфосалициловая кислота (рН = 2) до получения розовой окраски + 50 мл H <sub>2</sub> O + NH <sub>3</sub> 1/1 2-3 капли, нагревали до 70°C, затем титровали ЭДТА, 0,1н до перехода розового цвета в желтый	8-9 кап NH <sub>3</sub> 1/1 + 10 мл ам.буфер рН=5-6 + 5 мл ЭДТА(0,1 н) - (рН=5-6) Кипятили 3-4 мин, охлаждали до 70°C + ХО, затем титровали Zn <sup>2+</sup> , 0,1н. до перехода желтого цвета в розовый	25 мл р-ра (2) + 25 мл H <sub>2</sub> O + NaOH (25 мл р-ра(2) в колбу 250 + 25 H <sub>2</sub> O + 10 мл аммиачного буфера (рН= 8-10) + эриохром черный «Т», затем титровали ЭДТА, 0,1н=12) + мурексид до перехода розового цвета в фиолетовый.	25 мл р-ра (2) в колбу 250 + 25 H <sub>2</sub> O + 10 мл аммиачного буфера (рН= 8-10) + эриохром черный «Т», затем титровали ЭДТА, 0,1н .

Проведено 25 циклов процесса получения МКФ разложением бедного полпинского фосфорита соляно-фосфорнокислотным раствором. Время цикла соответствует практически полному извлечению фосфора (99,7 %) и частичному извлечению ионов железа и алюминия. По результатам определения аналитических концентраций железа, алюминия, кальция и магния получены графические зависимости, отмечено их монотонное увеличение в маточном растворе. Повышение температуры проведения процесса на 10 °С (с 40°C до 50°C) не оказало существенного влияния на содержание примесей полуторных оксидов в маточном растворе, поскольку их содержание увеличилось менее, чем на 2%.

#### Список литературы

1. Кутафина Ю.О., Зайцева Я.В., Почиталкина И.А., Фролова Е.А, Петропавловский И.А. Анализ процесса накопления примесей в рециркуляционном растворе при получении монокальцийфосфата. Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 3. С. 32-33.
2. Сыромятников А. Л. Переработка магнийсодержащего фосфатного сырья на двойной суперфосфат рециркуляционным соляно-фосфорнокислотным методом: Дис. канд. техн. наук [05.07.01, защищена 1988] / МХТИ им. Д. И. Менделеева. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1988, 160 с.

УДК 628.161.2

Кулемина А. Е., Почиталкина И.А.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Al, Fe (III) В АЗОТНО-КИСЛОТНОЙ ВЫТЯЖКЕ

**Кулемина Алина Евгеньевна**, бакалавр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Почиталкина Ирина Александровна**, доцент кафедры технологии 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.

*Выполнен химический анализ вытяжки, полученной разложением бедного фосфатного сырья полпинского месторождения азотной кислотой. Для оценки пригодности исследуемого образца к технологической переработке выполнено аналитическое определение содержания  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  с помощью различных методов.*

**Ключевые слова:** фосфорит, кислотное разложение, примеси железа и алюминия.

## DETERMINATION OF THE CONTENT OF Al, Fe (III) IN NITROGEN-ACID EXTRACT

Kulemina A. E., Pochitalkina I. A.

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

*Chemical analysis of the extract obtained by decomposing a poor phosphate raw material from the Polpinsky deposit with nitric acid was carried out. Analytical determination of the content of  $Fe^{3+}$  and  $Al^{3+}$  was performed using various methods to assess the suitability of the sample under study for technological processing.*

**Key words:** phosphorite, acid decomposition, impurities of iron and aluminum.

Технология переработки сырья зависит от ряда факторов в том числе от химического состава сырья. Поэтому исследование состава жидкой фазы азотно-кислотной вытяжки (АКВ) является актуальной задачей.

Работа заключалась в получении азотно-кислотной вытяжки и определении ее состава в различные моменты времени от начала взаимодействия азотной кислоты с полпинским фосфоритом с размером частиц 0, - 0,315 мм. Разложение сырья проводилось в термостабируемом сосуде, температура процесса составляла 25 °С. Кинетическую зависимость концентрации определяемых катионов от времени получали торможением реакции в заданные моменты времени путем двукратного разбавления суспензии водой с температурой 10 °С. После этого проводилось разделение суспензии фильтрованием. Полученный фильтрат анализировали на содержание  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  в пересчете на  $Fe_2O_3$  и  $Al_2O_3$ .

Существует широкий спектр методов анализа жидкой фазы, таких как весовой, комплексонометрический и фотометрический. Во всех методах важно контролировать рН для исключения влияния мешающих ионов.

Весовой метод заключается в осаждении железа и алюминия в виде фосфатов, выпавший осадок после прокаливании взвешивают. Для получения осадков состава  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$  и  $FePO_4 \cdot 2H_2O$ , осаждение ведут при рН  $\approx 5,3$ ; переосаждение проводят при рН  $\approx 7$ . Определению мешает  $SiO_2$  при содержании 1,5 % и более, а в присутствие фтора результат получается

пониженным (удаляют кипячением). Точность метода составляет 3 отн. % [3].

Этот метод позволяет определять содержание суммы железа и алюминия, но не раздельное их количество. Недостатком методики также является время определения, которое затрачивается на фильтрование осадка, прокалывание в муфельной печи при температуре 700 °С и его последующее охлаждение. Для пересчета  $RPO_4$  на  $R_2O_3$  необходим коэффициент пересчета К, который зависит от соотношения железа и алюминия в сырье и для каждого вида сырья имеет различное значение.

Комплексонометрическим методом, в отличие от весового, возможно раздельное определение катионов. Метод основан на том, что раствор, содержащий ионы железа (III) и алюминия, титруют стандартным раствором ЭДТА в присутствии сульфосалициловой кислоты при рН = 2. В этих условиях образуется только комплексопат  $Fe^{3+}$ , алюминий, кальций, магний не мешают определению железа.

Алюминий определяют в той же пробе анализируемого раствора. Проводят обратное титрование предварительно введенного избытка раствора ЭДТА стандартным раствором соли железа (индикатор – сульфосалициловая кислота) или цинка (индикатор – ксиленоловый оранжевый) при рН 4,8 – 5. При этом значении рН ранее образовавшийся комплексопат железа (III) не разрушается и не мешает определению ионов алюминия [1, 2]. При использовании в качестве

индикатора сульфосалициловой кислоты переход окраски виден четче.

Преимуществом метода являются его простота, быстрота, а также исключение влияния мешающих ионов. Недостаток – погрешность определения алюминия при его небольшом содержании в сырье.

Фотометрический метод для железа и алюминия проводится раздельно. Определение железа проводят добавкой в раствор сульфосалициловой кислоты с получением комплексного соединения розового цвета. Оптическую плотность раствора определяют на фотоколориметре. Точность метода составляет 1 – 2 отн. %.

Определение алюминия фотометрическим методом [4] основано на образовании ярко-красного комплекса алюминия с алюминоном при pH = 4,4 – 4,75. Железо также образует комплекс с алюминоном, поэтому его удаляют электролизом с ртутным катодом.

Преимуществом метода является точное определение содержания алюминия даже при его малых концентрациях в системе. К недостаткам относятся долгое время определения, необходимость построения калибровочного графика, а также строгое соблюдение pH.

Результаты определения содержания алюминия и железа (III) в исследуемом образце комплексометрическим методом приведены в табл. 1.

**Таблица 1** Содержание железа и алюминия в Полпинском фосфорите

Время t, с	Концентрация азотной кислоты					
	0,1 М HNO <sub>3</sub>		0,5 М HNO <sub>3</sub>		1 М HNO <sub>3</sub>	
	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10	0,12	0,97	0,2	0,44	0,2	0,22
30	0,14	0,97	0,16	0,41	0,23	0,22
60	0,14	0,97	0,12	0,44	0,2	0,22
120	0,12	0,57	0,16	0,44	0,21	0,22
300	0,095	0,54	0,26	0,45	0,27	0,22
600	0,095	0,57	0,22	0,46	0,25	0,22

Относительная погрешность определения железа и алюминия составила 3% и 5% соответственно.

#### Литература

1. Васильев, В. П. Практикум по аналитической химии: учеб. пособие для вузов [Текст] / В.П. Васильев [и др.]. – М. : Химия, 2000. – 328 с.
2. Крешков, А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный

анализ [Текст] / А. П. Крешков. – М. : Химия, 1976. – 480 с.

3. Винник, М. М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов [Текст] / М. М. Винник [и др.]. – М. : Химия, 1975. – 218 с.

4. Анализ минерального сырья [Текст] / под ред. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. – Л. : ГХИ, 1959. – 1055 с.

УДК 628.161.2

Почиталкина И.А., Х.Ф. Ле, Ч.Т. Ву

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСИ КАРБОНАТОВ В БЕДНОМ АПАТИТЕ ЛАОКАЙ**

**Почиталкина Ирина Александровна**, к.т.н., доцент 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

**Хонг Фук Ле**, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Чанг Тхи Ву**, магистр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

*Содержание карбонатных соединений, входящих в состав природных фосфатных руд регламентируется при кислотных способах переработки сырья. Это обусловлено проблемой пенообразования, имеющей место на стадии вскрытия карбонатсодержащего сырья кислотой, приводящей к потерям и нарушению санитарных норм в рабочих помещениях.*

**Ключевые слова:** апатит, кислотное разложение, карбонаты, пенообразование

**DETERMINATION OF THE CONTENTS OF CARBONATE IMPURITY IN POOR APATITE LAOKAY**

Pochitalkina I.A., Le P.H, Vu T.T.

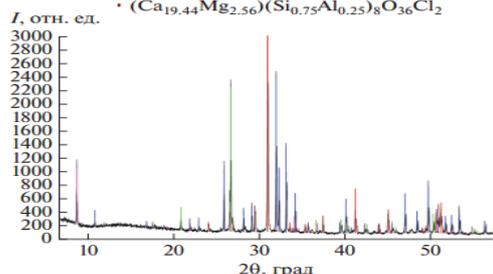
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The content of carbonate compounds included in the composition of natural phosphate ores is regulated by acidic methods of processing raw materials. This is due to the problem of foaming, which occurs at the stage of opening carbonate raw materials with acid, leading to loss and violation of sanitary standards in the workplace.*

**Keywords:** apatite, acid decomposition, carbonates, foaming.

Вьетнамская Социалистическая Республика обладает значительными запасами апатита - фосфатного сырья магматического происхождения. Крупнейший апатитовый рудник Лаокай площадью 45,56 км<sup>2</sup> эксплуатируется с 1940 года. Добываемая руда разделяется на 4 вида по содержанию основного компонента. Концентрация P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в первом виде руды составляет 28 – 36%, во втором – (20 – 26)%, в третьем – (14 – 16)% и четвертом – (10 – 13)% [1].

- Контроль
- Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>((OH)<sub>0.2</sub>F<sub>0.8</sub>)
- CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- SiO<sub>2</sub>
- K(Mg, Fe)<sub>3</sub>(Al, Fe)Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH, F)<sub>2</sub>
- (Ca<sub>19.44</sub>Mg<sub>2.56</sub>)(Si<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)<sub>8</sub>O<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>



**Рис. 1.** Дифрактограмма образца апатита месторождения Лаокай

На рис. 1 приведена дифрактограмма образца апатитовой руды Лаокайского месторождения. Исследование фазового состава образца показало, что фосфорсодержащее вещество представлено фазой со структурой гидроксофторапатита Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>0.2</sub>F<sub>0.8</sub>, карбонатная составляющая идентифицируется фазой со структурой доломита CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, а силикатная – фазой α-кварца SiO<sub>2</sub>. Примеси железа и алюминия представлены хорошо закристаллизованными фазами со структурами флогопита и хлорсиликата кальция, магния и алюминия

Целью работы являлось определение содержания двуокси углерода в бедном апатита Лаокай для сопоставления с технологическими требованиями к сырью [2, 3].

Апатит месторождения Лаокай разлагали соляной кислотой, выделяющийся CO<sub>2</sub>, определяли титрованием избытка раствора едкого калия, оставшегося после поглощения CO<sub>2</sub>, стандартным раствором соляной кислоты до перехода розового раствора в бесцветный [4, 5].

Содержание двуокиси углерода в процентах вычисляли по формуле:

$$w(CO_2) = \frac{Mf_{звб}(CO_2) \times [(CНV)_{кон} - (CНV)_{нсл}]}{G} \times 100, \%$$

На основании полученных данных можно сделать вывод, что содержание двуокиси углерода (CO<sub>2</sub>) находится в пределах 1,71–3,12%.

Наличие карбонатов в разлагаемом сырье вызывает обильное пенообразование на стадии смешения сырья с кислотой и потребует более сложной технологии переработки.

#### Список литературы:

1. Решение премьер-министра социалистической республики Вьетнам №1893/QD-TTg, Ханой 20.10.2014 г. Утверждение планирования по исследованию, эксплуатации, обработке и использованию запасов апатита до 2020 года и с перспективой на 2030 год.

2. Почиталкина, И. А. Текстурно-структурные характеристики фосфорита Полпинского месторождения [Текст] / И. А. Почиталкина, Д. Ф. Кондаков [и др.] // Журн. неорг. химии. – 2017. – Т. 62, № 11. – С. 1503–1506.

3. Петропавловский, И. А. Оценка возможности обогащения и химической переработки некондиционного фосфатного сырья на основе исследования химического и минералогического состава [Текст] / И. А. Петропавловский, И. А. Почиталкина [и др.] // Хим. пром-сть сегодня. – 2012. – № 4. – С. 5–8.

4. Крешков, А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ [Текст] / А. П. Крешков. – М. : Химия, 1971. – 449 с.

5. Марковна, В. М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов [Текст] / В. М. Марковна, Е. Л. Никифоровна [и др.]. – М. : Химия, 1975. – 215 с.

УДК 66.097.3

Лопатина М.М., Ханмурзина Е.А., Петров А.Ю., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА

Лопатина Маргарита Максимовна, магистр 1 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: [r.lopatina@gmail.com](mailto:r.lopatina@gmail.com);

Ханмурзина Елена Аликовна, студентка 4 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Петров Антон Юрьевич, к.т.н., доцент кафедры Бизнес-информатики, Финансовый университет при правительстве РФ;

Дьяконов Виктор Александрович, к.т.н., ведущий инженер кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Нефедова Наталья Владимировна, к.т.н., доцент факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов.

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

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

*В настоящее время для современной промышленности необходима разработка новых, более дешёвых, но не менее эффективных катализаторов. В качестве таких каталитических систем можно использовать ферриты. В статье рассмотрено влияние условий термолиза на активность катализатора на основе феррита кобальта. Активность катализаторов изучалась в процессе деструкции озона.*

**Ключевые слова:** ферритовые катализаторы, феррит кобальта, деструкция озона, твердофазный синтез.

## INFLUENCE OF THE CONDITIONS OF SYNTHESIS ON THE ACTIVITY OF CATALYSTS BASED ON COBALT FERRITE

Lopatina M.M., Khanmurzina E.A., Petrov A.Y., Dyakonov V.A., Nefedova N.V.

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

*Currently, modern industry needs to develop new, cheaper, but no less effective catalysts. Ferrites can be used as such catalytic systems. The article discusses the effect of thermolysis conditions on the catalyst activity based on cobalt ferrite. The activity of catalysts was studied in the process of ozone destruction.*

**Key words:** ferrite catalysts, cobalt ferrite, ozone destruction, solid-phase synthesis.

Известно, что каталитические системы на основе ферритов активны во многих процессах, таких как окислительная дегидратация углеводов, разложение спиртов и перекиси водорода, обработка выхлопных газов автомобилей, окисление различных соединений и т.д. [1]. В качестве катализаторов используют в основном ферриты кобальта, никеля, меди и цинка, а также их комбинации с Cr, Cd, Mn и некоторыми лантаноидами [2]. Разработка новых катализаторов на основе ферритов является перспективным направлением в промышленности, т.к. они гораздо дешевле, чем катализаторы на основе платиновых и редкоземельных элементов. В настоящее время работы, связанные с подбором более дешёвых, но не менее активных катализаторов, несомненно актуальны.

Ферриты со структурой шпинели являются хорошими катализаторами различных процессов. Ионы  $Fe^{3+}$  могут легко перемещаться между октаэдрическими и тетраэдрическими пустотами, стехиометрически варьируя концентрацию других

замещающих катионов. Каталитические свойства ферритов в решающей степени зависят от природы ионов, их зарядов и их распределения по октаэдрическим и тетраэдрическим пустотам структуры шпинели. Замена Fe-центров в феррите другими металлами приводит к кристаллизации обратной или смешанной шпинельной структуры. Ожидается, что такое введение сильно изменит окислительно-восстановительные свойства результирующих ферритов.

На каталитическую активность шпинелей, содержащих ионы переходных металлов, влияют кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства этих ионов, а также их распределение по октаэдрическим и тетраэдрическим пустотам в структуре шпинели. В частности, присутствие кобальта облегчает восстановление гематита [3].

Сообщается также, что на физические и каталитические свойства оксидов шпинели могут влиять не только природа и окислительное состояние ионов переходных металлов, но и их

распределение в структуре шпинели. Фазовый состав ферритов кобальта сильно зависит от метода приготовления, что влияет на активность катализатора [1].

Чтобы оценить влияние условий синтеза на активность катализаторов на основе феррита кобальта, были приготовлены две серии образцов: первая серия подвергалась термолизу в атмосфере воздуха, а вторая – в атмосфере аргона. Образцы катализаторов были получены термолизом при различных температурах смеси органических солей соответствующих металлов, для контроля атмосферы в зоне синтеза в указанную смесь дополнительно вводили флюсы – карбонат аммония. В качестве исходных солей использовались кристаллогидраты оксалатов железа (II), кобальта.

Смесь исходных реагентов тщательно измельчали и перемешивали в шаровой мельнице в течении часа, перемешивая каждые 15 минут шпателем. Это необходимо, чтобы увеличить однородность шихты и сократить диффузионный путь перед термолизом [4].

Далее образцы помещались в печь, где вместе с печью нагревались до необходимой температуры в течении 1 часа, затем выдерживались при данной температуре 3 часа, а после остывали вместе с печью также в течении одного часа. После прокаливания и остывания в печи образцы выгружались в эксикатор, заполненный силикагелем, где остывали естественным образом до комнатной температуры. Характеристика полученных образцов представлена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика полученных образцов катализаторов

Каталитическая система	Атмосфера термолиза	Время спекания, час	Температура спекания, °С	Номер образца
Fe-Co	Воздух	3	600	I
			700	II
			800	III
			900	IV
	Аргон		600	V
			700	VI
			800	VII
			900	VIII
			1000	IX

Активность катализаторов исследовалась на установке нейтрализации озона при различных температурах; озон синтезировался в результате коронного разряда непрерывного действия с питанием постоянным током с напряжением 30000 В и силой тока 1,3 мА. Для проведения эксперимента образцы катализатора измельчались до фракции 1-3мм, после чего объем 1см<sup>3</sup> катализатора загружался в термостатируемый реактор. Длительность пропускания озона составила 10 минут на каждую температурную точку, для каждого образца. Исследование катализаторов на активность проводилось до трех сходящихся результатов. Содержание остаточного озона оценивалось с помощью йодометрического титрования.

Сравнительная зависимость активностей катализатора от температуры при различных температурах термолиза в атмосфере воздуха представлена на рисунке 1.

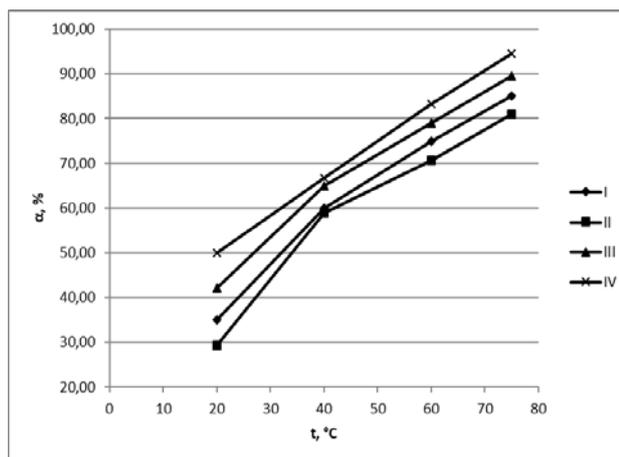


Рис.1. Сравнительная зависимость активностей катализаторов с различной температурой термолиза от температуры проведения опыта (I – 600 °С, II – 700 °С, III – 800 °С, IV – 900 °С)

Каталитические системы на основе феррита кобальта показывают достаточно высокую активность. Наилучший результат показал образец с температурой термолиза 900 °С (образец IV).

Однако проводить синтез при достаточно высокой температуре не является экономически выгодным.

С целью изучения возможности снижения температуры термоллиза было принято решение о проведении синтеза катализаторов в атмосфере аргона. Известно, что проведение термоллиза в атмосфере инертного газа увеличивает дефектность и реакционную способность гематита в результате удаления кислорода из его решётки и более глубокого взаимодействия промоторов с ним. Эти образцы также показали высокую активность в процессе деструкции озона. Сравнительная зависимость активностей катализатора от температуры при различных температурах термоллиза в атмосфере аргона представлена на рисунке 2.

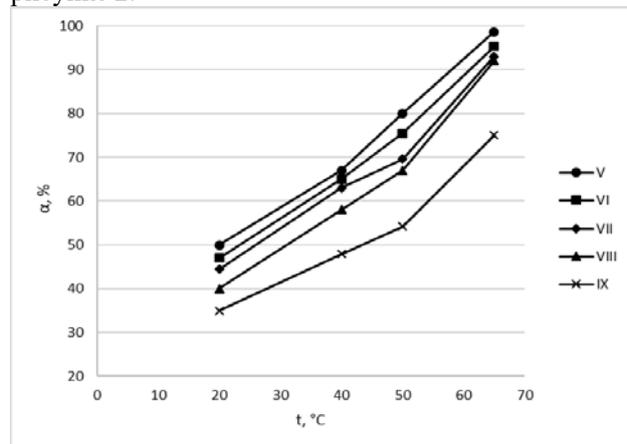


Рис. 2. Сравнительная зависимость активностей катализатора с различными условиями термоллиза от температуры проведения опыта (V – 600 °С, VI – 700 °С, VII – 800 °С, VIII – 900 °С, IX – 1000 °С)

Из данных рисунка 2 видно, что максимальной активностью обладает образец с температурой термоллиза 600 °С (образец V). Можно сделать вывод о том, что при проведении термоллиза в атмосфере аргона температура синтеза снижается до 600 °С, что является экономически более выгодным.

Анализируя полученные результаты, видно, что образцы, синтезированные в атмосфере аргона обладают более высокой активностью по сравнению с катализаторами, полученными в атмосфере воздуха. Это объясняется тем, что магнетит образуется в восстановительной среде, а присутствие кислорода воздуха замедляет процесс образования магнетита. Помимо кислорода в воздухе содержатся пары воды, которые отравляют магнетит. Аргон является инертным газом, следовательно, восстановление до магнетита происходит быстрее и при более низких температурах.

Для оценки эффективности синтезированных катализаторов необходимо сравнить их с низкотемпературным композитным катализатором КНК, содержащий платину. КНК используется в газоразрядном очистном комплексе «ГРОК» для нейтрализации остаточного озона. Сравнительная зависимость активностей лучших образцов и

катализатора КНК от температуры представлена на рисунке 3.

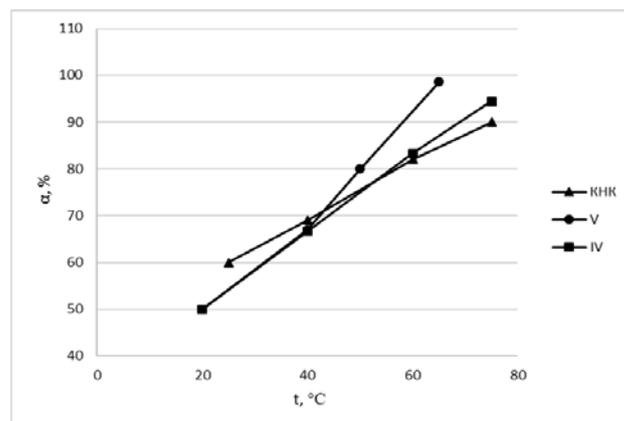


Рис. 3. Сравнительная зависимость активностей катализатора процесса деструкции озона от температуры проведения опыта (IV – феррит кобальта, полученный при температуре спекания 900 °С в атмосфере воздуха, V – феррит кобальта, полученный при температуре термоллиза 600 °С в атмосфере аргона)

Таким образом, в ходе проделанной работы были установлены рациональные условия синтеза каталитической системы на основе феррита кобальта. Образец IV, полученный при температуре 1000 °С в атмосфере воздуха, показывает максимальный результат в 94 %. Однако большей активностью обладает образец V, синтезированный при 600 °С в атмосфере аргона, он показывает результат в 98 %. Данные образцы являются более активными в процессе деструкции озона в зоне повышенных температур, чем катализатор КНК. Из полученных данных можно сделать вывод, что для получения катализатора, способного заменить дорогостоящий КНК, необходимо проводить термоллиз при температуре 600 °С в атмосфере аргона.

### Список литературы

1. Manova E. et al. Mechanochemically synthesized nano-dimensional iron-cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition // *Applied Catalysis A: General.* – 2004. – Т. 277. – №. 1-2. – С. 119-127.
2. Kharisov B. I., Dias H. V. R., Kharissova O. V. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis // *Arabian Journal of Chemistry.* – 2014.
3. Khan A., Smirniotis P. G. Relationship between temperature-programmed reduction profile and activity of modified ferrite-based catalysts for WGS reaction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2008. – Т. 280. – №. 1-2. – С. 43-51.
4. Ильин А.А. Механохимический синтез катализаторов высокотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром // *Дни наука. Материалы студенческой конференции 23 апреля - 30 мая 2003 г.* - 2003. - С. 11.

УДК 544.723.212

Макарищева Д.Д., Решетникова Ю.А., Дудолодов А.О., Алехина М.Б., Иванов А.Г.

## КРЕМНЕЗЕМЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИМИДАЗОЛЬНЫМИ ГРУППАМИ, ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ АРГОНА ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

**Макарищева Дарья Дмитриевна**, бакалавр 4 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

**Решетникова Юлия Алексеевна**, магистрант 1 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

**Дудолодов Александр Олегович**, аспирант 3 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

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

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

**Иванов Анатолий Григорьевич**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений.

*В данной работе было проведено комплексное исследование кремнийсодержащих адсорбентов: проведен подбор условий их синтеза и предварительной подготовки образца силесквиоксана с функциональными имидазольными группами для адсорбционного разделения смеси кислород-аргон, а также произведен синтез адсорбентов на основе силесквиоксана с различными функциональными группами.*

**Ключевые слова:** адсорбенты, силесквиоксан, кислород, аргон, разделение воздуха, адсорбция

## THE SILICONS MODIFIED BY IMIDAZOL GROUPS FOR ISOLATION OF ARGON FROM GAS MIXTURES

Reshetnikova. Yu.A., Makarishcheva D.D., Dudoladov A.O., Alekhina M.B., Ivanov A.G.\*

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

\*State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, Russia

*In the present work, a comprehensive study of silicon-containing adsorbents was carried out: we selected conditions of the synthesis and the preliminarily preparation of a sample based on silsesquioxane with imidazole functional groups for adsorption separation of an oxygen-argon mixture, and synthesized adsorbents based on silsesquioxane with different functional groups.*

**Key words:** adsorbents, silsesquioxane, oxygen, argon, air separation, adsorption

При получении кислорода методом короткоциклового безнагревной адсорбции чистота получаемого продукта составляет лишь 95,7%, что является недостаточным для некоторых областей применения кислорода. Основной примесью является аргон по причине того, что адсорбционные свойства данных газов (кислорода и аргона) схожи. Таким образом, существует необходимость создания новых адсорбентов с высокой избирательностью к аргону для дальнейшего разделения получаемой газовой смеси кислород-аргон с получением на выходе целевого продукта – кислорода чистотой 99% и более.

Модифицирование поверхности оксидных адсорбентов углеродом и создание композитов на основе кремнеземной (или альгинатной) матрицы, содержащей углеродные нанотрубки в качестве наполнителя, приводит к созданию нового

материала, свойства которого качественно отличаются от свойств исходных составляющих [1-3]. Чтобы ослабить специфическую составляющую адсорбции кислорода необходимо убрать или экранировать на поверхности адсорбента все активные центры сорбции кислорода. В качестве экранирующей добавки в материалы на основе диоксида кремния и альгината кальция были использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). Выбор модификатора был обусловлен низкой химической активностью поверхности углеродных нанотрубок.

Другим вариантом модифицированных адсорбентов на основе кремнеземов является силесквиоксан с имидазольными группами. Образец был синтезирован в АО ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС». Целью работы на первом этапе был подбор условий его предварительной

подготовки перед исследованием на адсорбционное разделение смеси кислород-аргон.

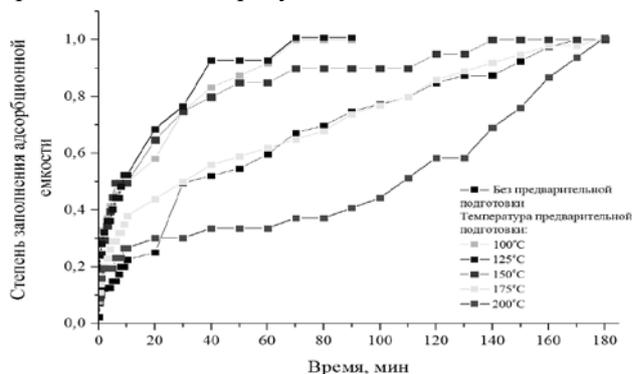
Процедура подготовки образца адсорбента на основе силсесквиоксана, модифицированного имидазольными группами, включала насыщение исходного образца парами воды в эксикаторе при комнатной температуре и атмосферном давлении до состояния равновесия. Затем образец прокачивали в токе азота при различных температурах в диапазоне 100-200 °С с шагом 25 °С до полного выделения воды из образца, которое контролировали по холодному зеркалу.

**Таблица 1. Равновесные величины адсорбции кислорода и аргона в зависимости от температуры предварительной подготовки образца и коэффициенты разделения смеси газов.**

Температура предварительной подготовки, °С	Равновесная величина адсорбции при 298 К и 0,1 МПа, см <sup>3</sup> /г		K <sub>p</sub> (Γ <sub>Ar</sub> /Γ <sub>O<sub>2</sub></sub> )
	по O <sub>2</sub>	по Ar	
100	1	2,3	2,3
125	1,1	1,9	1,7
150	1,3	2,1	1,6
175	0,9	1,7	1,9
200	1,2	2,6	2,2
Без предварительной подготовки	2,1	2,5	1,2

На основании полученных данных можно сказать, что термическая обработка в среде азота данного типа адсорбентов, в основе которых лежат силсесквиоксаны, снижает адсорбционную емкость по кислороду, что и являлось нашей первоначальной задачей. Наилучший коэффициент разделения смеси кислород-аргон – который составил 2,3 – соответствует образцу, прошедшему регенерацию при температуре 100°С.

Также были построены кинетические кривые адсорбции кислорода и аргона на образцах с различной температурой подготовки, представленные на рисунках 1 и 2, соответственно.



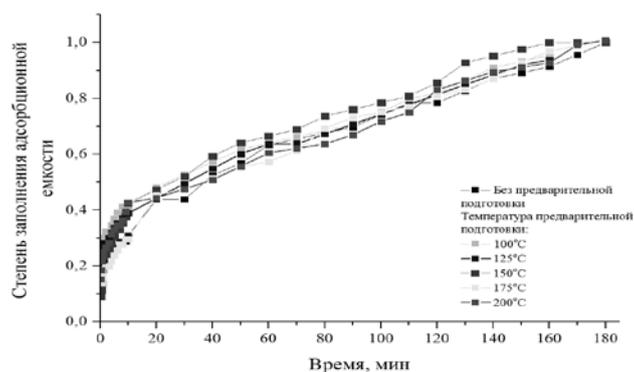
**Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции кислорода**

Сравнивая с ранее полученными экспериментальными данными [1-3], значение коэффициента разделения смеси аргон-кислород, равное 2,3 является наибольшим для адсорбентов на основе кремнезема, что определяет рассмотренный образец как перспективный тип адсорбента для разделения воздуха. Мы полагаем, что, изменив

После проведенной предварительной активации образцов на них были получены волюмометрическим методом кинетические кривые адсорбции кислорода и аргона, по которым были рассчитаны равновесные величины адсорбции и коэффициенты разделения смеси кислород-аргон, как отношение констант Генри.

Полученные данные по различным температурам предварительной подготовки образца адсорбента на основе силсесквиоксана с имидазольными группами были внесены в таблицу 1, представленную ниже.

условия синтеза силсесквиоксана или проведя его модифицирование различными экранирующими функциональными группами, можно добиться еще большей энергетической однородности кремнеземной поверхности.



**Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции аргона**

Следующий этап работы состоял в подборе оптимальных условий синтеза мономодальных мезопористых полиорганосилоксанов (силсесквиоксанов). Были проведены эксперименты по синтезу, в ходе которых варьировали мольное соотношение исходных реагентов (ТЭОС, дистиллированная вода, аммиачная вода), скорость нагревания для достижения стадии отгонки, добавление изменяющего pH агента (этанол).

С помощью анализа отобранных из колб в течение синтеза проб на приборе Nanotrac 150/250 проводился периодический контроль размера образующихся в смеси частиц (рис. 3). Все образцы сначала сушили на воздухе, а затем в сушильном шкафу.

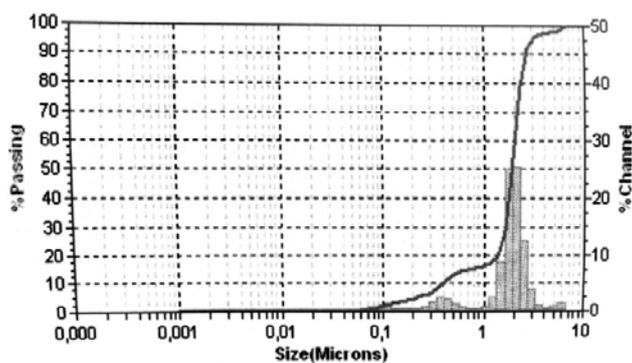


Рис.3. Распределение частиц силесквioxсана по размерам, полученное на приборе Nanotrac 150/250.

В результате нами были выбраны наилучшие условия с оптимальными показателями времени отгонки и выхода продукта. На основе отработанной методики синтеза были получены 10 образцов силесквioxсанов с различными функциональными группами (таблица 2).

Таблица 2. Список органо(триэтокси)силанов, на основе которых были получены сферические, наноразмерные, мономодальные силикагели.

№	Наименования соединений	№	Наименования соединений
1	Метилтриэтоксисилан	6	(Диэтиламино)метилтриэтоксисилан
2	Этилтриэтоксисилан	7	Хлорметилтриэтоксисилан
3	Винилтриэтоксисилан	8	Морфолинометилтриэтоксисилан
4	Фенилтриэтоксисилан	9	[ $\beta$ -(имидазол)этил]триэтоксисилан
5	Аминопропилтриэтоксисилан	10	[ $\beta$ -(3,5диметилпиразол)этил] триэтоксисилан

Следующий этап работы будет заключаться в исследовании адсорбционных характеристик полученных образцов по макрокомпонентам воздуха и выборе адсорбента на основе силесквioxсана с наибольшей селективностью в отношении аргона.

### Список литературы

1. Иванова Е.Н., Бурмистрова Н. Н., Алехина М.Б., Цыганков П.Ю., Иванов С.И. Аэрогели на основе альгината кальция и диоксида кремния, модифицированные углеродными нанотрубками, для селективной сорбции аргона из смеси с кислородом // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 10. 1385-1391.

2. Решетникова Ю.А., Чумак К.А., Дудолодов А.О., Алехина М.Б., Цыганков П.Ю., Иванов А.Г. Адсорбенты для выделения аргона из воздуха // Экстракция и мембранные методы в разделении веществ: тезисы докладов международной конференции / под ред. чл.-корр. РАН Е.В. Юртова. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018 – 54-56.

3. Алехина М.Б., Дудолодов А.О., Чумак К.А., Решетникова Ю.А. Нанокompозиты на основе диоксида кремния и альгината кальция, модифицированные многослойными углеродными нанотрубками, для выделения аргона из его смеси с кислородом. // Сборник тезисов докладов VI Всерос. конф. с международным участием "Техническая химия. От теории к практике". Пермь, 21-24 мая 2019. Пермь: Институт технической химии УрО РАН. 2019. С. 14.

УДК 546.824-31

Морозов А.Н., Крюков А.Ю., Десятов А.В.

## ПРОЗРАЧНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ НАНОНИТЕЙ СЕРЕБРА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

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

Крюков Александр Юрьевич к.х.н., доцент кафедры физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева  
Десятов Андрей Викторович д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии 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

*Разработан метод получения прозрачных проводящих пленок (ППП) из нанонитей серебра и углеродных нанотрубок с прозрачностью 80,2% и поверхностным сопротивлением 9,6 Ом/кв. Продемонстрировано, что полученные пленки обладают высокой однородностью. Установлено, что нанесение плотного слоя из углеродных нанотрубок на поверхность пленки из НН Ag приводит к уменьшению сопротивления пленки за счет улучшения контакта между проводящими частицами, увеличению термической стабильности пленок и способствует более равномерному распределению электрического тока по поверхности образца. Разработанный подход позволяет снизить расход серебра при получении PPP в два раза.*

**Ключевые слова:** пленки, проводимость, прозрачность, серебро, нанонити, углеродные нанотрубки

## TRANSPARENT CURRENT-CONDUCTING FILMS ON THE BASIS OF SILVER NANONITIES AND CARBON NANOTUBES

Morozov A.N., Kruykov A. Yu., Desyatov A.V.

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

*A method for producing transparent conductive films (TCF) from silver nanowires (AgNWs) and carbon nanotubes (CNTs) with a transparency of 80.2% and surface resistance of 9.6 Ohm/sq has been developed. It is demonstrated that the films obtained are highly homogeneous. It has been established that the application of a dense layer of carbon nanotubes on the surface of a film of AgNWs leads to decreasing of the film resistance due to improved contact between the conducting particles, an increase in the thermal stability of the films, and contributes to a more uniform distribution of the electric current over the sample surface. The developed approach allows to reduce the consumption of silver when receiving the TCF in half.*

**Keywords:** films, conductivity, transparency, silver, nanowires, carbon nanotubes

В последнее время проявляется огромный интерес к прозрачным проводящим покрытиям (ППП) на подложках различной природы. Повышенное внимание вызвано широким использованием данного материала в технологиях производства сенсорных дисплеев, фотонике, светодиодной технике и прозрачных нагревательных элементах [1-4]. В настоящее время оксид индия, легированный оловом (ITO, indium tin oxide), является доминирующим материалом, используемым для промышленного производства PPP. Поверхностное сопротивление ( $R_s$ ) пленок из ITO достигает 10 Ом/кв при прозрачности около 90%, при этом пленки обладают высокой химической стабильностью в различных средах. Однако, PPP на основе ITO обладают очень низкой механической прочностью при изгибе, что сильно тормозит современное развитие оптоэлектроники. Более того, бурное развитие солнечной энергетики обусловило растущий спрос на ITO, что сильно повышает стоимость индия. В связи с этим актуальными являются работы по получения новых материалов, обладающих необходимыми свойствами для промышленного производства современных PPP. Одним из наиболее интересных

альтернативных материалов для замены ITO являются нанонити серебра (НН Ag), пленки которых обладают поверхностным сопротивлением около 10 Ом/кв при прозрачности более 90%. Существенным недостатком НН Ag является высокая стоимость серебра по сравнению с индием и низкая термическая стабильность материала. Полагается, что получение композитных пленок на основе НН Ag и углеродных нанотрубок (УНТ) позволит снизить стоимость PPP из НН Ag, а верхний плотный слой из УНТ будет способствовать защите серебра от окисления при нагревании.

В настоящей работе представлены результаты научно-исследовательской работы по созданию PPP на основе НН Ag и функционализированных УНТ (ф-УНТ) методом напыления их жидких дисперсий. Синтез НН Ag осуществляли полиольным методом [3]. Процесс функционализации УНТ проводили путем их жидкофазного окисления в смеси концентрированных азотной и серных кислот (1:3) при температуре 120°C и продолжительности окисления 1 час [5-6]. В качестве исходного материала были использованы многостенные УНТ

собственного производства. Получение ППП осуществляли методом напыления дисперсий из НН Ag и ф-УНТ с их содержанием 1 г/л в этаноле с помощью аэрографа на поверхность стеклянных подложек размером 10×20 см.

Поверхностное сопротивление ППП определяли четырехточечным методом на установке Jandel RM3000 («Jandel», Великобритания). Светопропускание ППП измеряли на спектрофотометре СРЕК SSSP-715 («Спектроскопические системы», Россия) при длине волны 550 нм. Исследования морфологии получаемых пленок из НН Ag и ф-УНТ проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6510 LV («JEOL», Япония), установленном в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

Методом напыления жидких дисперсий из НН

Ag и ф-УНТ на поверхности стеклянных подложек были сформированы ППП. Количество наносимого материала подбирали экспериментально так, чтобы поверхностное сопротивление полученных образцов составляло около 10-20 Ом/кв, что соответствует промышленным образцам пленок из ИТО. Установлено, что нанесение слоя ф-УНТ на поверхность ППП из НН Ag способствует значительному снижению поверхностного сопротивления исходной пленки. Так, при нанесении на пленку из НН Ag с  $R_s$  равным 140 Ом/кв слоя из ф-УНТ сопротивление снизилось до 9,6 Ом/кв. При этом наблюдалось снижение светопропускания образца с 92,1 до 85,2%. В ходе экспериментов было отмечено, что прозрачность пленок из ф-УНТ и НН Ag линейно уменьшается с увеличением количества нанесенного материала. Результаты исследования морфологии полученных пленок представлены на рисунке 1.

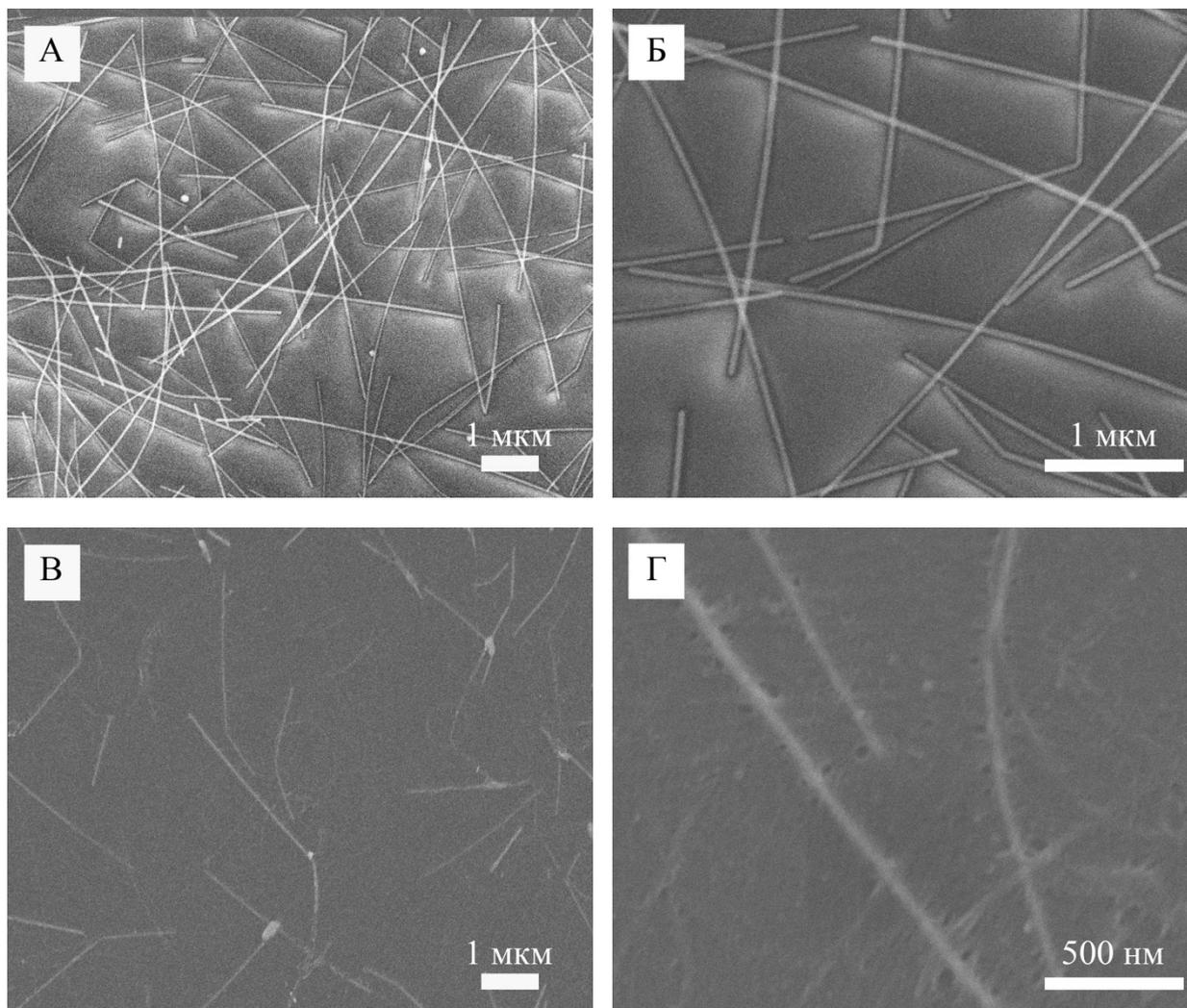


Рисунок 1. Микрофотографии СЭМ участков поверхности образцов ППП из НН Ag (а-б) и ф-УНТ/НН Ag (в-г)

Из представленных микрофотографий видно, что полученные НН Ag имеют средний диаметр  $30 \pm 5$  нм, а их длина достигает 30 мкм. Стоит отметить высокую однородность полученных пленок, которая была достигнута за счет

использования для напыления устойчивых дисперсий. Из микрофотографий участка поверхности образца ф-УНТ/НН Ag видно, что слой ф-УНТ равномерно нанесен пленку из НН Ag. На микрофотографиях рис. 1а-б видно, что заряд на

пленках из НН Ag, возникающий в результате облучения поверхности образца пучком электронов, локализуется на НН Ag. В то время как на микрофотографиях композитного образца ф-УНТ/НН Ag данный эффект отсутствует, что свидетельствует о более равномерном распределении электрического тока по поверхности данного образца, чем по поверхности исходной пленке из НН Ag. Также стоит отметить, что для достижения поверхностного сопротивления 10-20

Ом/кв для пленки из чистых НН Ag было использовано в два раза больше дисперсии из НН Ag, чем при получении образца ф-УНТ/НН Ag, что хорошо видно на представленных микрофотографиях.

На рисунке 2 представлены результаты исследования термической стабильности на воздухе полученных образцов пленок в интервале температур от 25 до 400°C.

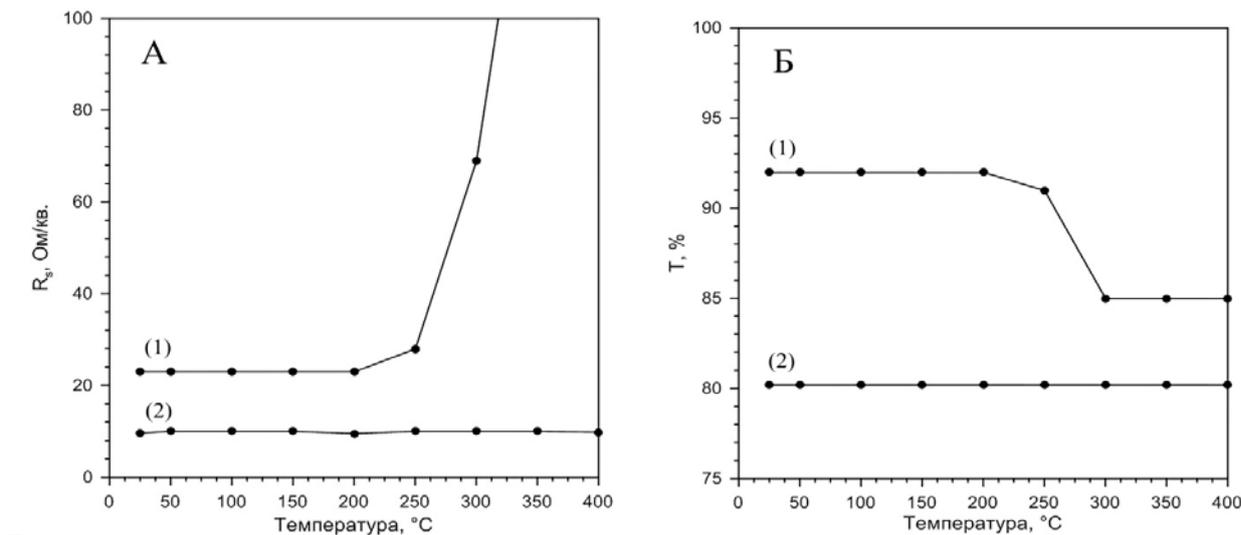


Рисунок 2. Зависимость поверхностного сопротивления ( $R_s$ ) и светопропускания при 550 нм ( $T$ ) ППП от температуры: (1) – ППП из НН Ag; (2) – ППП из ф-УНТ/НН Ag

Видно, что нагревание пленок на воздухе выше температуры 200°C приводит к росту сопротивления образца из НН Ag, что обусловлено окислением серебра и снижением его электропроводности. Полную проводимость образец из НН Ag потерял при температуре 350°C. Также в результате окисления серебра происходит снижение светопропускания пленки с 92 до 85%. В случае с композитной пленкой ф-УНТ/НН Ag при нагревании образца на воздухе не происходит изменения сопротивления и светопропускания пленки до 400°C. Связано это с тем, что ф-УНТ формируют непористую защитную пленку на поверхности ППП из НН Ag, которая препятствует контакту серебра с кислородом воздуха и тем самым блокирует процесс его окисления.

Установлено, что нанесение слоя ф-УНТ на поверхность пленки из НН Ag способствует защите частиц серебра от окисления кислородом воздуха, что увеличивает термическую стабильность такого материала и значительно расширяет области его применения. Более того, использование ф-УНТ позволяет снизить вдвое расход НН Ag, что приводит к уменьшению сопротивления ППП из НН Ag за счет улучшения контакта между проводящими частицами и способствует более равномерному распределению электрического тока по поверхности пленки.

#### Список литературы

- Orlova M.N., Didenko S.I., Rabinovich O.I., et al. Film growth based on an organic basis for photovoltaic p-cells // J. Nano- and Electronic Physics. 2015. V.7. №1.01013.
- Sevast'yanov V.G., Kolesnikov V.A., Desyatov A.V., and Kolesnikov A.V. Conducting coatings based on carbon nanomaterials and SnO<sub>2</sub> on glass for photoconverters // Glass and Ceramics. 2014. №12. PP. 24 -27.
- Nathan A., Ahnood A., Cole MT., et al. Flexible electronics: the next ubiquitous platform // Proc. IEEE. 2012. V.100. PP. 1486 - 1517.
- Kumar A, Zhou CW. The race to replace tin-doped indium oxide: which material // ACS Nano. 2010. №4. PP. 11–14.
- Mohd R.J., Nurul Azri K.A. Soo Teng Yee, Ing Hong Ho. Synthesis and Growth Mechanism of Silver Nanowires through Different Mediated Agents (CuCl<sub>2</sub> and NaCl) Polyol Process // Journal of Nanomaterials. 2014. №17. PP. 1-7.
- Kolesnikov V.A., Morozov A.N., Kryukov A.Yu., Desyatov A.V., Potapova K.A., Kolesnikov A.V. Composite optically transparent current - conducting coatings on glass substrate // Glass and Ceramics. 2016. V. 73. № 7-8. PP. 302-306.

УДК 548.313.4:549.091.7::671.162

Мухсинова А.Д., Ахметшин Э.А.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ИСКУССТВЕННОГО РУБИНА ДЛЯ ЮВЕЛИРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ С ЦЕЛЬЮ ПРИДАНИЯ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ ПРИЗНАКОВ, ПРИСУЩИХ ПРИРОДНОМУ РУБИНУ

**Мухсинова Алиса Денисовна**, обучающийся факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева; e-mail: alpainter@mail.ru;

**Ахметшин Эдуард Анварович**, ассистент кафедры технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева; e-mail:4966945@mail.ru;

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

*Природным рубинам ювелирного качества свойственны такие дефекты структуры как, «вуали», «шторы». В связи с этим бездефектные искусственные рубины достаточно легко диагностируются профессионалами, и поэтому имеют достаточно узкую область применения в промышленности в качестве имитации ювелирных разновидностей корунда. В серии экспериментов методом термического удара были получены трещины в образцах искусственного корунда, которые впоследствии заполнялись солевыми расплавами различного состава. Рубины, обработанные по такой технологии, имеют характерные черты, свойственные природным рубинам. Такие рубины могут найти широкое применение в ювелирной промышленности, как полноценная имитация природных камней.*

**Ключевые слова:** искусственный корунд; трещина; модифицирование; ювелирная промышленность, имитация.

## MODIFICATION OF SYNTHETIC RUBY FOR THE JEWELRY INDUSTRY IN ORDER TO MAKE DIAGNOSTIC FEATURES, INHERENT PROPERTIES OF NATURAL RUBIES

Mukhsinova A.D., Akhmetshin E.A.

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

*Natural rubies of jewelry quality are characterized by structural defects such as “veils” and “curtains”. In this regard, defect-free artificial rubies are easily diagnosed by professionals, and therefore have a narrow scope in the industry as an imitation of jewelry corundum. In a series of experiments by the method of thermal shock, cracks were obtained in samples of artificial corundum, which were subsequently filled with melted salts of different composition. Rubies, processed by this technology, have characteristic features characteristic of natural rubies. Such rubies can be widely used in the jewelry industry, as a full-fledged imitation of natural jewelry stones.*

**Keywords:** synthetic corundum; crack; modification; jewelry industry, imitation.

Рубин – кристаллический  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  красного цвета, обусловленного наличием ионов  $\text{Cr}^{+3}$ , замещающего в кристаллической структуре  $\text{Al}^{+3}$ . Рубин имеет большую ценность на рынке ювелирных камней, слагая экономику некоторых государств таких, как Мьянма.

В настоящее время в связи со значительным истощением месторождений и всё более возрастающим спросом значительную роль в ювелирной промышленности начинают играть искусственные рубины, выращенные различными методами. Для природных рубинов характерны включения небольших кристаллов других минеральных фаз, а также газовой-жидкие включения различного состава. Наличие тех или иных дефектов является важным параметром при диагностике и оценке рубина ювелирного качества, в связи с этим искусственный рубин, как ювелирная разность, не имеющая дефектов структуры легко диагностируется. Получение материалов с

характеристическими включениями схожими с включениями в природном рубине позволяет значительно увеличить возможности по использованию искусственных корундов в ювелирной промышленности. Исходя из этого имеется потребность в разработке технологии по модифицированию искусственного корунда, направленная на создание характерных включений и структурных неоднородностей, что тем самым придаст индивидуальные черты каждому ювелирному камню.

В результате проведенного анализа включений и структурных неоднородностей природных рубинов был выделен тип газовых включений, который может быть симитирован, для придания бездефектному рубину природных черт. Так называемые «шторы» и «вуали» в рубине представляют собой частичное нарушение сплошности среды, проявляющееся в виде тонких трещин и пузырьков, которые совместно создают



Полное заполнение трещин было получено при использовании трехкомпонентного солевого расплава состава  $PbF_2 + Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + SiO_2$ . В зависимости от химического состава флюса заполняется от 60% до 100% наведенных трещин.

Солевой расплав	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + PbBr_2$	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + Li_2MoO_4$	$PbF_2, Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	$KHSO_4$
T, °C	1200°C			
Результат				
Солевой расплав	$Li_2MoO_4$	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	$PbF_2, Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + SiO_2$ (1:1:1)	
Результат				

Рис.5. Результаты заполнения трещин различными солевыми расплавами методом погружения в расплав



Рис.6. Апробирование технологии на корундах, выращенных методом Вернейля.

На основании результатов, проведенных экспериментов, можно сделать следующие выводы:

1. В зависимости от условий формирования термоударных трещин можно получить различные «трещноватые» структуры.

2. Наиболее подходящие концентрация трещин и их структура, которая впоследствии будет заполнена солевым расплавом, получаются при использовании этанола при 600°C.

3. Применение солевых расплавов, различных по физико-химическим свойствам, приводит к разной степени заполнения наведенных трещин.

4. Наилучший результат заполнения трещин был получен при использовании тройной солевой системы:  $PbF_2 + Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + SiO_2$ .

5. Полученные характеристические структурные дефекты полноценно имитируют «вуали» и «шторы», свойственные природным рубинам.

### Литература

1. Балицкий В.С., Лисицына Е.Е. Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней. – М.: Недра, 1981.
2. Андерсон Б. Определение драгоценных камней. – М.: Мир камня, 1996. – 456с.
3. Ю. Г. Фролов. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы. – Изд. 4-е, стер., перепеч. с изд. 2004 г. – 464 с.
4. Ахметшин. Э.А., Мухсинова А.Д. Модифицирование искусственного рубина для ювелирной промышленности методом наведения характерных включений и структурных неоднородностей // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019» / [Электронный ресурс]. – М: МАКС Пресс, 2019.

УДК 547.1'13: 535.372: 666.11.002.34

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

## ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА СВИНЦА И ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ

**Рунина Кристина Игоревна**, студент магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов, runinakristina@mail.ru;

**Маякова Мария Николаевна**, научный сотрудник Научного центра лазерных материалов и технологий Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук;

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

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*Гибридные органо-неорганические материалы синтезировали твердофазным синтезом и соосаждением из водных растворов с устойчивыми электролюминофорами – 8-оксихинолятами и β-дикетонатами металлов фтороводородной кислотой и фторидом аммония. Исследованы спектры фотолюминесценции полученных гибридных материалов. Проведено сравнение со спектрально-люминесцентными свойствами гибридных материалов, полученных расплавленным методом с легкоплавкими свинцовыми оксофторидными стеклами.*

**Ключевые слова:** гибридные материалы, фторид свинца, люминесценция, соосаждение

## ORGANO-INORGANIC LUMINESCENT HYBRID MATERIALS BASED ON LEAD FLUORIDE AND ORGANIC PHOSPHORS

Rulina K.I., Mayakova M.N., Petrova O.B.

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

*Hybrid organo-inorganic materials were synthesized by solid-phase synthesis and by co-precipitation from aqueous solutions with stable phosphors — 8-hydroxyquinolates and β-diketonates of metals with hydrofluoric acid and ammonium fluoride. The photoluminescence spectra of the obtained hybrid materials were studied. A comparison is made with the spectral-luminescent properties of hybrid materials obtained by the melt method with low-melting lead oxyfluoride glasses.*

**Keywords:** hybrid materials, lead fluoride, luminescence, coprecipitation.

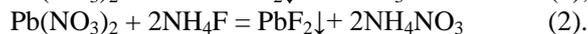
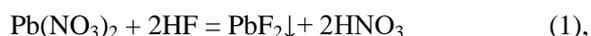
Гибридные материалы (ГМ) широко используются в новых устройствах пассивной, активной и интегральной оптики и фотоники [1-3]. Люминесцентные ГМ на основе органических люминофоров 8-оксихинолятов металлов I, II и III групп Периодической таблицы [2] и β-дикетонатов редкоземельных металлов [3], полученные в результате высокотемпературной обменной реакции в расплаве стекла, имеют широкий плавный спектр фотолюминесценции (ФЛ), охватывающий почти весь видимый диапазон с координатами цветности близкими к белому цвету. Устойчивость ГМ к УФ-экспозиции, воздуху, парам воды, нагреванию [4] позволяет рассматривать их как перспективный материал для изготовления источников света с высокой цветопередачей. Однако, при расплавленном синтезе более половины введенного органического компонента подвергается термической деструкции, поэтому актуальной задачей является синтез ГМ в более мягких условиях.

В работе были использованы следующие органические люминофоры и отдельные лиганды:

**Liq** – 8-оксихинолят лития  $\text{Li}(\text{C}_9\text{H}_4\text{ON})$ ,  
**Znq<sub>2</sub>** – бис-(8-оксихинолят) цинка  $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_4\text{ON})_2$ ,  
**Gaq<sub>3</sub>** – три-(8-оксихинолят) галлия  $\text{Ga}(\text{C}_9\text{H}_4\text{ON})_3$ ,  
**Eu(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>(Phen)** – 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-тридекафторо-1-(1-метил-1Н-пирозол-4-ил) нонан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III)  
 $\text{C}_{54}\text{H}_{37}\text{EuF}_{39}\text{N}_2\text{O}_6$ ,  
**NTA** – 4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дион  
 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{F}_3$ .

Порошки ГМ синтезировали методом соосаждения, с использованием следующих реактивов:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 40 вес.% водная фтороводородная кислота или 40% раствор фторида аммония и раствор люминофоров в этаноле. Сначала готовили растворы нитрата свинца в бидистиллированной воде, и органических компонентов в этаноле (порошки люминофоров, кроме  $\text{Eu}(\text{L}^1)_3(\text{Phen})$  растворялись довольно трудно), после чего их смешивали и покапельно добавляли в раствор фтороводородной кислоты или фторида аммония, при этом постоянно перемешивали магнитной мешалкой. В процессе синтеза методом соосаждения из водных растворов происходит

выпадение нерастворимого осадка по следующим химическим реакциям:

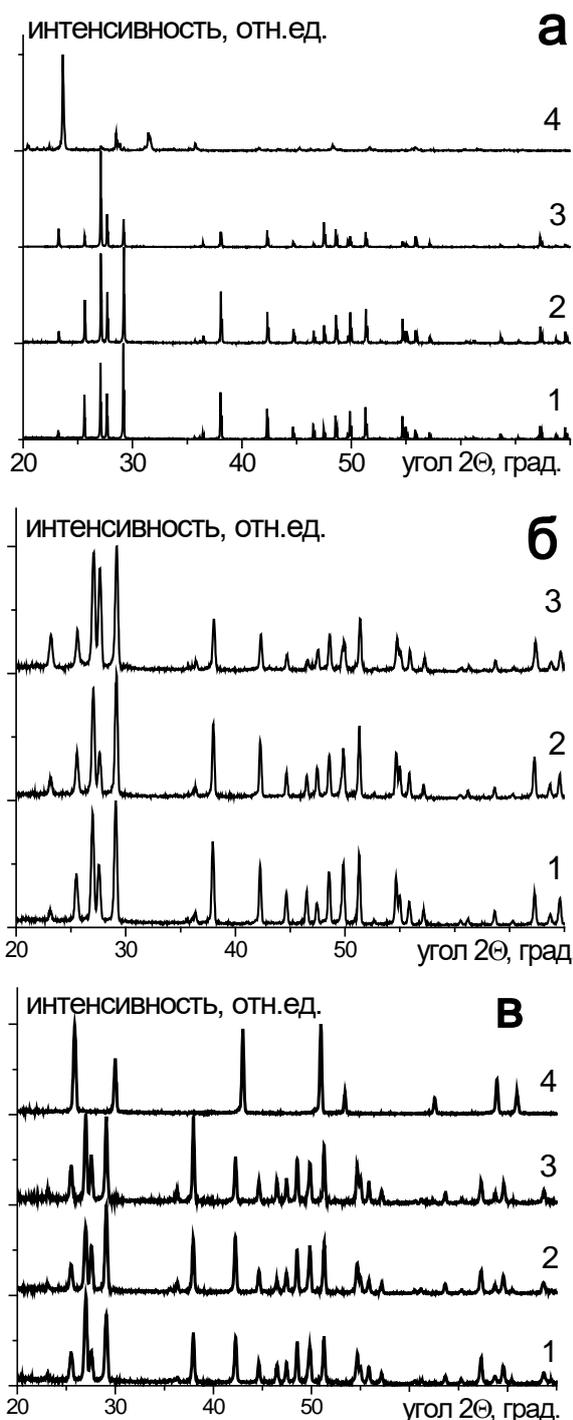


В процессе осаждения фторид свинца захватывал органические молекулы или молекулярные фрагменты. Получили осадок, который затем декантировали, промывали бидистиллярованной водой до отрицательной реакции дифениламина на нитрат-ионы и высушивали на воздухе при температуре 40-50°C. В обоих случаях были получены белые порошки.

Для получения ГМ твердофазным синтезом использовали Liq в качестве органической составляющей и реактив PbF<sub>2</sub>, соответствующий низкотемпературной модификации α-PbF<sub>2</sub>. Смесь порошков, где 99 масс.% PbF<sub>2</sub> и 1 масс.% Liq тщательно перемешивали пестиком в ступке в течение минимум 10 мин., пока не получили однородную смесь порошков желтоватого цвета. Три образца из 4 прокаливали в печи на протяжении 4 часов: 1 – при 200 °С, 2 – при 300 °С, 3 – при 400 °С. Перед отжигом в печь помещали пластины фторопласта для создания в печи фторирующей атмосферы. Полученные образцы представляли собой белые (сероватые) порошки. Отсутствие желтой окраски свидетельствует о том, что порошки свободны от оксида свинца и свободного Liq.

При получении ГМ методом соосаждения фтороводородной кислотой получены порошки различного фазового состава и морфологии в зависимости от вводимого органического компонента (рис. 1 а). При этом плохо растворимые в этаноле люминофоры (Liq, Gaq<sub>3</sub>, NTA) – приводили к образованию ромбического α-PbF<sub>2</sub>, также, как и при осаждении номинально чистого PbF<sub>2</sub> [5]. При соосаждении хорошо растворимого соединения Eu(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>Phen получена неизвестная фаза, скорее всего представляющая собой сложный оксогидрат свинца. Кристаллиты имели размер несколько микрон, их форма изменялась от пластин до удлинённых плоских чешуек.

Порошки ГМ, полученные методом соосаждения фторидом аммония, соответствуют по структуре низкотемпературной орторомбической фазе α-PbF<sub>2</sub> (рис. 1 б). ГМ, полученные твердофазным синтезом без прокаливания и после прокаливания при 200-300°C, соответствовали ромбической фазе α-PbF<sub>2</sub>, а прокаленный при 400 °С – высокотемпературной кубической фазе β-PbF<sub>2</sub> (рис. 1 в), что согласуется с данными о фазовом переходе α-PbF<sub>2</sub> → β-PbF<sub>2</sub> при 365°C.



**Рис. 1.** Рентгенограмма ГМ на основе порошков PbF<sub>2</sub>:  
 а) Соосаждение HF: 1 – ГМ (Liq+ PbF<sub>2</sub>), 2 – ГМ (NTA+ PbF<sub>2</sub>), 3 – ГМ (Gaq<sub>3</sub>+ PbF<sub>2</sub>), 4 – ГМ (Eu(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>Phen+ PbF<sub>2</sub>);  
 б) Соосаждение NH<sub>4</sub>F: 1 – ГМ (Liq+ PbF<sub>2</sub>), 2 – ГМ (Znq<sub>2</sub>+ PbF<sub>2</sub>), 3 – ГМ (Eu(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>Phen+ PbF<sub>2</sub>);  
 в) Твердофазный синтез ГМ (Liq+ PbF<sub>2</sub>): 1 – без термообработки, 2 – 200°C, 4 часа, 3 – 300°C, 4 часа, 4 – 400°C, 4 часа.

Спектры ФЛ гибридных материалов (рис. 2) показали, что в результате синтеза из раствора (т.е. при низкой температуре) получаются те же излучающие центры, что и при высокотемпературном синтезе. Полнота синтеза для разных люминофоров различна. Для Liq синтез не прошел полностью. Полоса свечения была

составной и содержала две полосы, одна из которых была отнесена к исходному органическому люминофору ( $\lambda^{\max} = 450$  нм), а другая – к высокотемпературному ГМ ( $\lambda^{\max} = 500$  нм) (рис. 2 а, линия 2). Оценка доли излучающих центров показала, что доля центров, соответствующих исходному Liq, составляет 46%. Для Gaq<sub>3</sub> синтез прошел почти до конца. Все ГМ на основе Eu(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>Phen продемонстрировали появление широкой полосы ФЛ в диапазоне длин волн 400-600 нм.

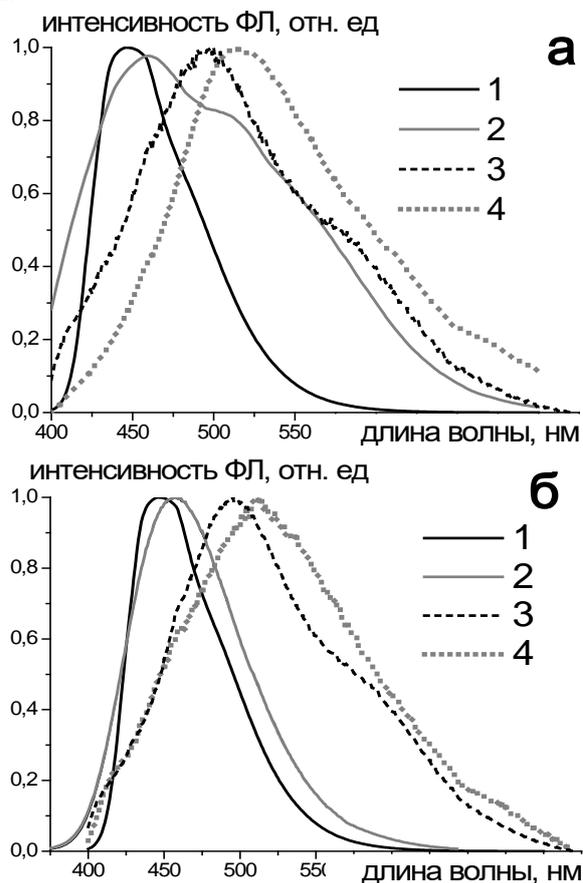
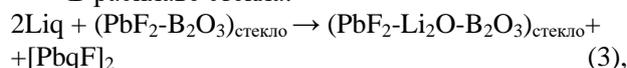


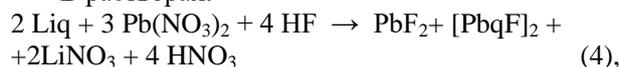
Рис. 2. Спектры фотолюминесценции ГМ на основе порошков PbF<sub>2</sub>, возбуждение 370 нм:  
 а) 1 – Liq исходный порошковый препарат, 2 – ГМ соосаждение HF (Liq + PbF<sub>2</sub>), 3 – ГМ соосаждение NH<sub>4</sub>F (Liq + PbF<sub>2</sub>), 4 – ГМ расплавный синтез (Liq + стекло PbF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);  
 б) 1 – Liq исходный порошковый препарат, 2-4 – ГМ, полученные твердофазным синтезом: 2 – смесь (Liq + PbF<sub>2</sub>) без термообработки, 3 – 300°C, 4 часа, 4 – 400°C, 4 часа.

ГМ, полученные соосаждением NH<sub>4</sub>F, по своим люминесцентным свойствам ближе к ГМ, полученным по расплавной технологии, чем те, которые получены соосаждением HF (рис. 2 а линия 3). Таким образом, реакции, протекающие в расплавах и растворах можно записать так:

В расплаве стекла:



В растворах:



При твердофазном синтезе ГМ обменная реакция начинается уже при равномерном растирании в ступке порошков Liq и PbF<sub>2</sub> (рис. 2 б линия 2), однако, заметное смещение равновесия в направлении продуктов реакции происходит при 300 °С (рис. 2 б линия 3). При 400 °С спектр ГМ, полученного твердофазным синтезом, практически полностью соответствует спектру ГМ, полученного по расплавной технологии [2].

Таким образом, можно утверждать, что реакция  $2\text{Liq} + \text{PbF}_2 \rightarrow [\text{PbqF}]_2 + 2\text{LiF}$  (6)

может проходить в твердой фазе. Однако, при длительном синтезе при 400°C начинает сказываться термическая деструкция, что приводит к снижению интенсивности фотолюминесценции. Температура плавления Liq 250°C по данным [7], что хорошо согласуется с активной стадией реакции при 300°C. Однако в наноструктурах [7] Liq не подвержен каким-либо изменениям вплоть до 500°, но имеет склонность образовывать димерные и более сложные структуры, разрушение которых может сказываться на интенсивности фотолюминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Базовой части Госзадания 17.1.18.0026.01 (10.4702.2017/БЧ).

#### Список литературы

1. Lebeaue B., Innocenzi P. Hybrid materials for optics and photonics // Chem. Soc. Rev. – 2011. V. 40 – P.886–906.
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. Petrova O., Taydakov I., M. Anurova, et al. Luminescent hybrid materials based on an europium organic complex and borate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids – 2015. V. 429 – P.213–218.
4. Анурова М.О., Тайдаков И.В., Петрова О.Б. Устойчивость гибридных материалов на основе металлорганических комплексов Eu и боратных стекланных матриц // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии» — 2015. Т. XXIX. № 3(162) — С. 61-63.
5. Севостьянова Т.С., Хомяков А.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Петрова О.Б. Люминесцентные свойства твердых растворов в системе PbF<sub>2</sub>-EuF<sub>3</sub> и свинцовых фтороборатных стеклокристаллических материалов, активированных ионами Eu<sup>3+</sup> // Оптика и спектроскопия – 2017. Т. 123. № 5 – С. 734-744.
6. Painulya D., Masramb D.T., Rabanal M. E., Nagpurea I.M. The effect of ethanol on structural, morphological and optical properties of Li(I) 8-hydroxyquinoline phosphor // Journal of Luminescence – 2017. V. 192 – P. 1180–1190.

УДК 553.611.6

Рысев А.П., Конькова Т.В.

## МЕХАНИЗМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПРИРОДНОЙ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ КАТИОННЫМ ПАВ

**Рысев Антон Петрович**, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов  
e-mail: zuril@inbox.ru.

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

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

*Слоистые алюмосиликатные глины являются перспективными материалами для целей очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов тяжёлых металлов. Монтмориллонит, как самый распространённый и наиболее интересный в плане практического использования минерал этой группы, обладает катионообменной способностью даже в естественном необработанном состоянии. Однако, существуют методы модифицирования, позволяющие превратить монтмориллонит в анионообменный сорбент. В настоящей работе исследованы возможные механизмы инвертирования ионообменных свойств монтмориллонита, модифицированного катионным поверхностно-активным веществом (КПАВ) - хлоридом дидецидиметиламмония.*

**Ключевые слова:** монтмориллонит, анионообменный сорбент, катионное поверхностно-активное вещество.

## THE MODIFICATION MECHANISM OF THE NATURAL MONTMORILLONITE CLAY BY THE CATION SURFACTANT.

Rysev A.P., Kon'kova T.V.

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

*Layered aluminosilicate clays are the most promising materials for the purification of industrial wastewater from heavy metal ions. Montmorillonite is the most common and interesting for practice mineral of this group. It possesses the cation-exchange ability even in the natural form. However, there are a lot of methods, which change ion-exchange properties of the montmorillonite, transforming it from the cation-exchange sorbent to the anion-exchange sorbent. In the present study, the possible mechanisms of the ion-exchange property inversion of modified montmorillonite have been investigated. The cation surfactant Didecyldimethylammonium chloride was used as a modifier.*

**Keywords:** montmorillonite, anion exchange sorbent, cation surfactant.

Методы модифицирования монтмориллонита с помощью КПАВ хорошо известны и им посвящено большое число публикация [1-4]. Однако до сих пор остаётся неясен механизм модифицирующего действия. В работах данной тематики акцент делается на изучение свойств молекул модификатора, монтмориллонит же рассматривается лишь как инертный носитель. Как правило, предлагается два основных механизма. Первый связан со способностью молекул КПАВ замещать межслоевые катионы монтмориллонита в сверхэквивалентном количестве [5], в результате чего, как предполагается, в межслоевом пространстве минерала образуются дополнительные центры положительного заряда, которые выступают в роли центров сорбции анионов. Вторым возможным механизмом считается анионообмен между раствором и молекулами КПАВ, закреплёнными на алюмосиликатной поверхности. Ни тот, ни другой не имеют строгого экспериментального подтверждения.

Вместе с тем, существует ряд фактов, свидетельствующих против указанных гипотез. К ним можно отнести и появление сорбционной способности в отношении анионов у модифицированного

монтмориллонита только при изменении знака электрокинетического потенциала его частиц, и сильную pH-зависимость величины адсорбции. Последняя правда объясняется авторами многих работ зависимостью адсорбции от формы существования аниона в растворе при определённом значении pH [1-3, 6]. Однако не приводится никаких объяснений, почему одна форма аниона сорбируется лучше другой. В совокупности с тем фактом, что скорость адсорбции анионов очень высока, можно предположить, что адсорбция происходит лишь на наружной поверхности частиц модифицированной глины.

В настоящей работе проведены исследования сорбционной способности в отношении анионов глины Таганского месторождения, с 95% содержанием монтмориллонита, модифицированной раствором хлоридом дидецидиметиламмония. Процесс модифицирования представляет собой гидротермальную реакцию катионообмена в жидкой среде. Навеску исходной глины измельчали и просеивали через сито 1 мм, после чего помещали в раствор хлорида дидецидиметиламмония. Количество модификатора бралось из учёта удвоенной величины катионо-обменной ёмкости глины, которая была

измерена по методике [7] и составила 39 ммоль/100 гр. Концентрация раствора модификатора выбиралась исходя из значения его критической концентрации мицеллообразования (ККМ) измеренной кондуктометрическим методом, и составившей величину 1,12 г/л (см. рис.1). Катионообменная реакция проводилась при  $T=60^{\circ}\text{C}$ , в течение 4 часов при интенсивном перемешивании. Далее суспензию оставляли на сутки при комн. температуре, после чего отделяли осадок центрифугированием, несколько раз отмывали его дистиллированной водой (до отрицательной реакции с р-ом  $\text{AgNO}_3$ ) и сушили при  $T=80^{\circ}\text{C}$  в течение 24 часов. Таким образом, было получено 2 образца, названных Органоглина-1 (модифицированная раствором с конц.< ККМ) и Органоглина-2 (с конц.>ККМ).

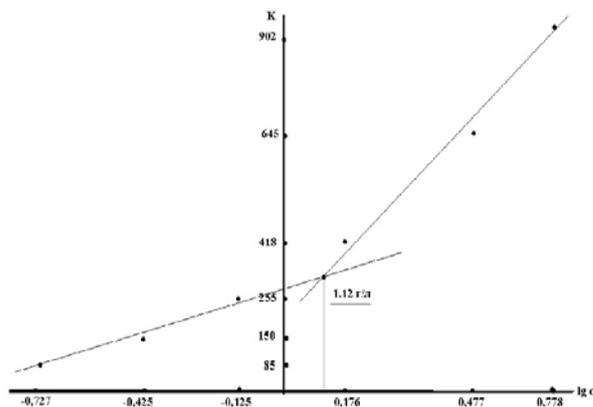


Рис. 1 Кондуктометрическое определение ККМ ПАВ.

Успешность модифицирования исходной глины подтверждена проведением инфракрасной спектроскопии на приборе Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc., USA) в Центре коллективного пользования РХТУ. Как следует из полученных данных (см. рис. 2-4) на спектрограммах модифицированных образцов появляются полосы в диапазоне  $3000\text{-}2800\text{ см}^{-1}$ , характерные для симметричных и ассиметричных валентных колебаний  $\text{CH}_3$ - и  $\text{-CH}_2$ - групп молекул модификатора, а также полосы в диапазоне  $1500\text{-}1400\text{ см}^{-1}$  характерные для деформационных колебаний тех же групп, которые отсутствуют на спектрограмме исходной глины [8,9].

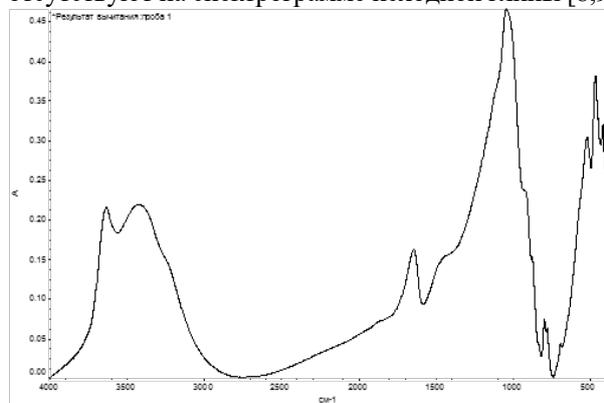


Рис. 2 ИК-спектр исходной глины.

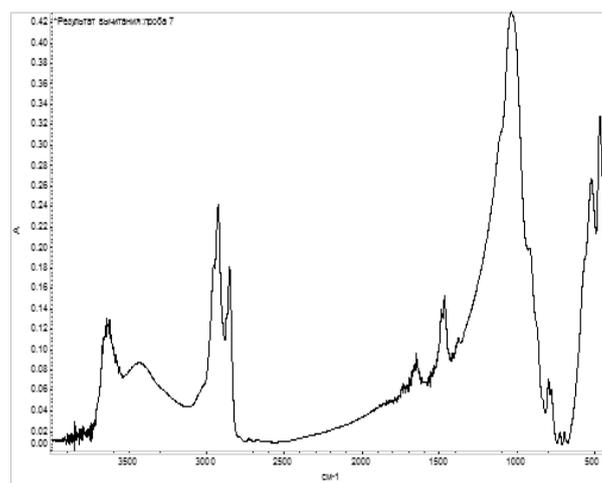


Рис. 3 ИК-спектр Органоглины – 1.

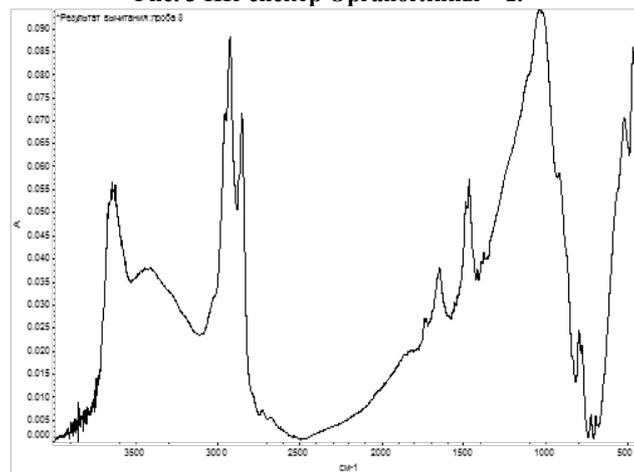


Рис. 4 ИК-спектр Органоглины – 2.

Измерение электрокинетического потенциала частиц модифицированных образцов и исходной глины, проведённые на приборе MALVERN Zetasizer Nano instrument, с концентрацией суспензии 0,005%, показали, что у Органоглины-1 и Органоглины-2 произошла перезарядка поверхности (см. таб. 1). Исследована адсорбционная способность исходной и модифицированной глин в отношении оксоанионов шестивалентного хрома (содержание Cr (VI) определялось спектрофотометрически по интенсивности поглощения комплексного соединения хрома с 1,5-дифенилкарбазидом). Исходная глина не адсорбировала анионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  при любых значениях pH. Обе органоглины обладали сорбционной способностью в отношении  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; величины адсорбции при pH=7 составили: q (Органоглина-1) = 4,3 мг (Cr)/г, q (Органоглина-2) = 8,5 мг (Cr)/г, при  $c_0$  (Cr) = 50 мг/л. При pH = 3: q (Органоглина-1) = 10,2 мг (Cr)/г, q (Органоглина-2) = 11,8 мг (Cr)/г; при pH = 10: q (Органоглина-1) = 1,6 мг (Cr)/г, q (Органоглина-2) = 2,3 мг (Cr)/г. Скорость процесса адсорбции очень высокая, за первые 10 минут адсорбируется ~95% всего поглощаемого хрома.

Таб. 1 Электрокинетические потенциалы частиц исходной и модифицированных глин.

Образец	Исходная глина	Органоглиа-1	Органоглиа-2
ξ-потенциал, мВ	-23,8	+0,84	+2,3

Подобраны условия, при которых навеска органоглины адсорбировала весь находящийся в растворе хром, причём его количество выбиралось изначально так, чтобы в случае анионообмена в раствор выделялось достаточное для образования осадка с нитратом серебра количество анионов хлора. Однако, хлорсеребряная проба раствора после адсорбции дала отрицательный результат, что может свидетельствовать об отсутствии анионообмена между раствором и молекулами КПАВ, закреплёнными на алюмосиликатной поверхности. Этот вывод подтверждается также данными рентгено-флуоресцентного анализа, из которого следует, что содержание хлора до и после адсорбции остаётся практически постоянным. Можно предположить, что анионы хлора "заперты"

в межслоевом пространстве глины большими молекулами органического модификатора, и поэтому не могут принимать участия в анионообменной реакции, как указывается в литературе.

Проведена серия адсорбционных экспериментов при различных рН среды, в которых в качестве поглощаемых ионов использовались бромид-анионы, чья форма существования в растворе от рН не зависит. Адсорбция проводилась из 0,1 М раствора КВг. Результаты рентгено-флуоресцентного элементного анализа образцов Органоглины-1 (с которой проводилось исследование) до и после адсорбции представлены в таблице 2.

Таб. 2 Элементный анализ модифицированной глины.

До адсорбции, ат.%		После адсорбции, ат%, рН=7		После адсорбции, ат%, рН=3	
C = 12.26	Si = 13.72	C = 12.14	Si = 12.75	C = 11.98	Si = 12.72
O = 67.1	Al = 4.65	O = 66.87	Al = 4.32	O = 66.84	Al = 4.27
Ca = 0.09	Cl = 0.68	Ca = 0.09	Cl = 0.63	Ca = 0.08	Cl = 0.61
Mg = 0.81	-	Mg = 0.75	Br = 0.89	Mg = 0.74	Br = 1.41
Fe = 0.43	Cl/Si = 0.05	Fe = 0.4	Cl/Si = 0.05	Fe = 0.38	Cl/Si = 0.05

Как следует из представленных данных, содержание брома выше в образце, который адсорбировал его анионы при рН = 3. Зависимость величины адсорбции от рН сохраняется даже в случае анионов, чья форма не меняется с изменением кислотности среды. Следовательно, и разницу в адсорбции оксоанионов хрома нельзя приписывать изменениям его формы существования в растворе в зависимости от рН. Можно предположить, что зависимость  $q = f(\text{pH})$  обусловлена степенью протонирования терминальных силанольных и алюминольных групп монтмориллонита, которые в зависимости от рН-среды могут выступать центрами адсорбции анионов [5].

В проведённом исследовании не удалось найти экспериментальных подтверждений указанным в литературных источниках механизмам модифицирующего действия КПАВ. Наоборот, можно говорить о том, что существенный вклад в развитие сорбционной способности в отношении анионов у исходной глины вносят поверхностные структурные группы монтмориллонита. В пользу гипотезы об адсорбции анионов на наружной поверхности модифицированной глины говорят также быстрая скорость поглощения анионов из раствора, а также корреляция между появлением сорбционной способности в отношении анионов и изменением знака электрокинетического потенциала частиц. Удалось выяснить, что модифицирование лучше проводить растворами с концентрацией КПАВ > ККМ (выше адсорбционная способность у

модифицированных образцов, меньше сточных вод при производстве).

#### Список литературы

1. Sarkara B., Xia Y., Megharaj M. Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad® 2HT-75 organoclays // Elsevier, Journal of Hazardous Materials — 2010. № 183. — P. 87-97.
2. Asem A. Atia. Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite // Applied Clay Science — 2008. № 41. — P. 73-84.
3. Krishna B.S., Murty D.S.R., Jai Prakash B.S. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate // Applied Clay Science — 2001. № 20. — P. 65-71.
4. Akl M.A., Youssef A.M., Al-Awadhi M.M. Adsorption of Acid Dyes onto Bentonite and Surfactant-modified Bentonite // J. Anal. Bioanal. Tech. — 2013. Vol. 4, № 4. — 7 pp.
5. Lagaly G., Ogawa M. Clay Mineral Organic Interactions // Elsevier, Handbook of clay science. — 2006. — P. 309 – 332.
6. Veera M. B., Jonathan L.T. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent // Environ. Sci. Technol. — 2003. № 37. — P. 4449 – 4456.
7. Amman L., Bergaya F., Lagaly G., Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited // Clay Minerals. — 2005. № 40. — P. 441 – 453.
8. Плюси́на И.И. Инфракрасные спектры минералов. М. Изд-во Моск. ун-та, 1976. 175 с.
9. Nikita V. Chukanov. Infrared spectra of mineral species // Springer. — 2014. Vol. 1. — 1733 pp.

УДК 666.11.01.113.2:543.421/.424

Серкина К.С., Жабенец А.И., Степанова И.В., Петрова О.Б.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi-GeO}_2$

**Серкина Ксения Сергеевна**, студентка 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Жабенец Алина Игоревна**, студентка 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Степанова Ирина Владимировна**, ассистент кафедры химии и технологии кристаллов,  
e-mail: [ivstepanova@muctr.ru](mailto:ivstepanova@muctr.ru);

**Петрова Ольга Борисовна**, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии кристаллов  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Висмутсодержащие стекла привлекают внимание благодаря широкополосной люминесценции в ИК-области. Источник люминесценции – висмутовые активные центры – чувствительны к составу стекла и условиям синтеза. В работе проанализировано влияние добавки металлического висмута на свойства висмутгерманатных стекол.*

**Ключевые слова:** оксид висмута, оксид германия, металлический висмут, висмутовые центры

## STUDY OF GLASS PROPERTIES IN THE $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi-GeO}_2$ SYSTEM

Serkina K.S., Zhabenets A.I., Stepanova I.V., Petrova O.B.

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

*Bismuth-containing glasses are getting attention due to the broadband luminescence in the infrared region. The source of luminescence — bismuth active centers — are sensitive to the glass composition and synthesis conditions. The effect of the addition of metallic bismuth on the properties of bismuth-germanate glasses is analyzed in the paper.*

**Keywords:** bismuth oxide, germanium oxide, metallic bismuth, bismuth centers

Стекла, легированные висмутом, являются перспективной активной средой, для которой получено оптическое усиление и лазерная генерация в широком диапазоне длин волн инфракрасного (ИК) диапазона [1]. Источником люминесценции в таких стеклах служат висмутовые активные центры (ВАЦ), обладающие сложной комплексной структурой, в основе которой лежат ионы висмута в низких степенях окисления [2, 3]. На формирование ВАЦ оказывает влияние состав стекол (количество оксида висмута, добавки ионов-окислителей) [4-7], условия синтеза стекол (температура, продолжительность синтеза, парциальное давление кислорода, материал тигля) [8-10], условия последующей термической обработки [11]. Целью данной работы был синтез стекол с различным соотношением оксидов висмута и германия с добавлением металлического висмута и исследование влияния состава стекла на спектральные характеристики стекол.

Для синтеза были выбраны составы  $x[(1-y)\text{Bi}_2\text{O}_3-y\text{Bi}]- (100-x)\text{GeO}_2$  с общим содержанием оксида висмута  $x = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50$  мол.% (матричные составы),  $y = 0; 0,1; 0,2$ . Для удобства описания результатов стекла обозначены в статье как  $x-y-(100-x)$ , например, стекло  $15[0,9\text{Bi}_2\text{O}_3-$

$0,1\text{Bi}]-85\text{GeO}_2$  обозначали как 15-0,1-85. Стекла получали плавлением смеси предварительно измельченных и спеченных исходных оксидов при температуре  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе и последующим отливом на подложку. Готовые стекла отжигали при температурах  $350-370^\circ\text{C}$  для уменьшения термических напряжений. Образцы для спектральных исследований готовили в виде плоскопараллельных пластин толщиной 1-2 мм. Спектры поглощения стекол снимали на спектрофотометре UNICO 2800 (UV/VIS) в диапазоне длин волн 190-1100 нм.

Стекла серии  $x-0-(100-x)$  обладают характерным для ВАЦ поглощением в области 500 нм, интенсивность которого возрастает с увеличением содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (рис.1). Небольшое снижение поглощения в этой области для стекла 50-0-50 вероятно связано с невысоким качеством стекла из-за малого содержания стеклообразователя. Край коротковолнового поглощения смещается в сторону длинных волн, что так же характерно для роста концентрации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [5].

Добавление металлического Bi в состав стекол сохраняет как поглощение в области 500 нм, так и тенденцию к росту интенсивности при увеличении доли  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в составе стекла (рис.2). При этом

поглощение стекол составов 45-0,1-55 и 50-0,1-50 на  $\lambda=500$  нм снижено относительно других составов серии, что так же объясняется оптической неоднородностью стекол этих составов. Общее снижение пропускания может говорить об образовании в стеклах рассеивающих центров  $Vi^0$  [8]. Также следует отметить некоторое изменение контура спектра в области 500 нм для стекол с высоким содержанием оксида висмута: плечо поглощения становится менее выраженным, несмотря на общий рост поглощения.

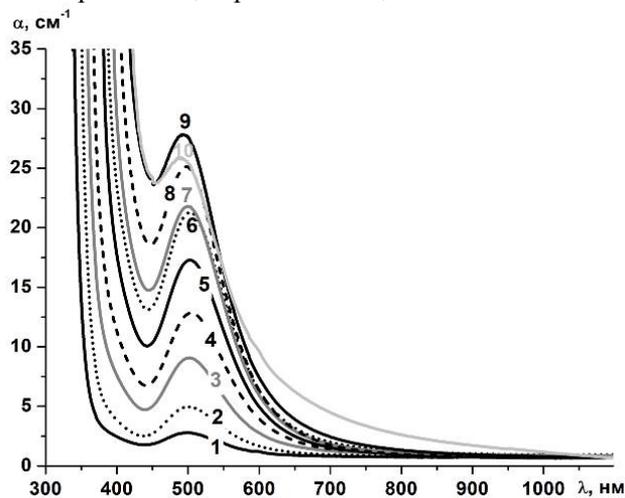


Рис.1. Спектры поглощения стёкол состава  $Bi_2O_3-2Bi-GeO_2$ : 1 – 5-0-95; 2 – 10-0-90; 3 – 15-0-85; 4 – 20-0-80; 5 – 25-0-75; 6 – 30-0-70; 7 – 35-0-65; 8 – 40-0-60; 9 – 45-0-55; 10 – 50-0-50.

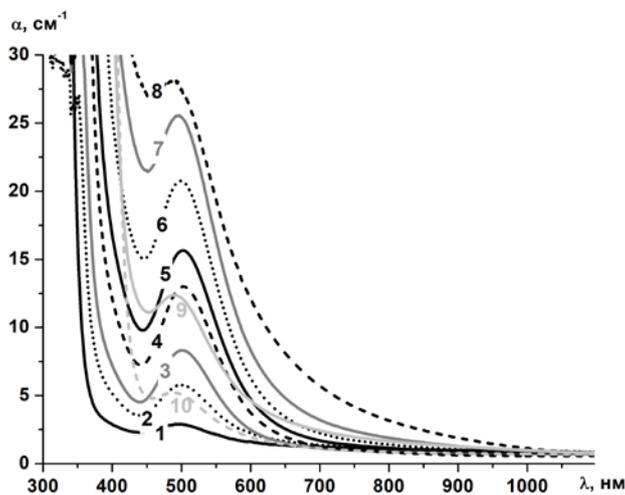


Рис.2. Спектры поглощения стёкол состава  $Bi_2O_3-2Bi-GeO_2$ : 1 – 5-0,1-95; 2 – 10-0,1-90; 3 – 15-0,1-85; 4 – 20-0,1-80; 5 – 25-0,1-75; 6 – 30-0,1-70; 7 – 35-0,1-65; 8 – 40-0,1-60; 9 – 45-0,1-55; 10 – 50-0,1-50.

Увеличение концентрации металлического  $Bi$  не вносит существенных изменений в спектры поглощения стекол (рис.3). Все отмеченные для первых двух серий особенности спектров сохраняются.

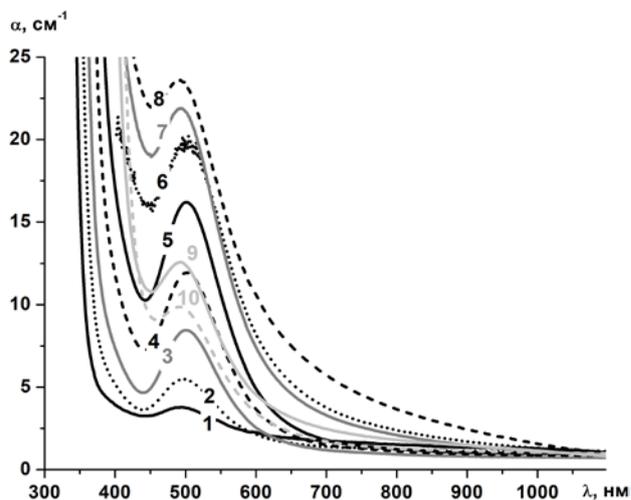


Рис.3. Спектры поглощения стёкол состава  $Bi_2O_3-2Bi-GeO_2$ : 1 – 5-0,2-95; 2 – 10-0,2-90; 3 – 15-0,2-85; 4 – 20-0,2-80; 5 – 25-0,2-75; 6 – 30-0,2-70; 7 – 35-0,2-65; 8 – 40-0,2-60; 9 – 45-0,2-55; 10 – 50-0,2-50.

На рисунке 4 приведено сравнение спектров поглощения для одинаковых матричных составов стекол разных серий. Для малых концентраций оксида висмута (10 мол.%) добавление металлического висмута повышает поглощение в области 500 нм, для концентрации 25 мол.%  $Bi_2O_3$  - снижает, в случае стекол с 40 мол.%  $Bi_2O_3$  влияние металлического висмута проявляется, прежде всего, в снижении пропускания во всей исследуемой области спектра. Известно, что частицы  $Bi^0$  в стеклах склонны к образованию кластеров [12], что способствует усилению рассеяния.

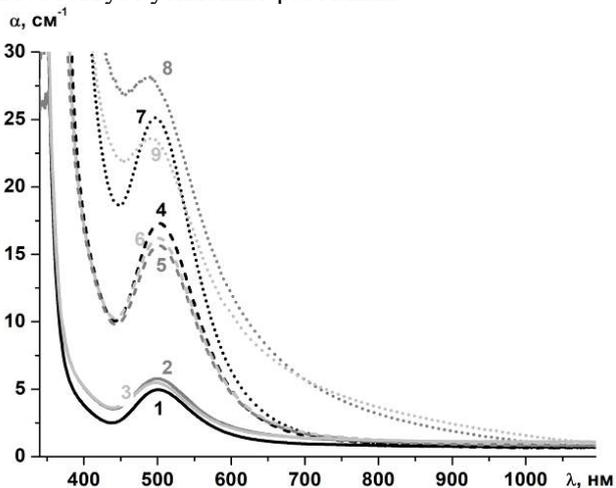


Рис.4. Спектры поглощения стекол матричных составов 10-90, 25-75, 35-65: 1 – 10-0-90; 2 – 10-0,1-90; 3 – 10-0,2-90; 4 – 25-0-75; 5 – 25-0,1-75; 6 – 25-0,2-75; 7 – 35-0-65; 8 – 35-0,1-65; 9 – 35-0,2-65.

Интересно отметить, что для стекол с одинаковым матричным составом край коротковолнового поглощения не смещается при добавлении металлического висмута. Это говорит о том, что металлический висмут в указанных количествах воздействует в матрице только на концентрацию ВАЦ и не создает дополнительных

энергетических уровней дефектов в запрещенной зоне стекла. Таким образом, добавка металлического висмута позволяет регулировать количество висмутовых активных центров, что важно для создания материалов с управляемыми спектральными характеристиками.

#### Список литературы

1. On the analogy between photoluminescence and carrier-type reversal in Bi- and Pb-doped glasses / Hughes M.A. et al. // OSA. Optics Express. – 2013. - V. 21, № 7. – P. 8101-8115.
2. Дианов Е. М. О природе Bi-центров в стекле, излучающих в ближней ИК-области спектра // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – № 4. – С. 283–285.
3. Sokolov V. O., Plotnichenko V. G., Dianov E. M. The origin of near-IR luminescence in bismuth-doped silica and germania glasses free of other dopants: First-principle study // Optical Materials Express. – 2014. – V. 5. – № 1. – P. 163-168.
4. Люминесцентные центры в силикатном и германатном стеклах, активированных висмутом / Вебер А. А. и др. // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2012. – № 11. – С. 3-12.
5. Влияние концентрации оксида висмута и условий синтеза на оптические свойства висмутгерманатных стекол / Кривобородова С. Ю. и др. // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. XXXII. – № 3. – С. 36-37.
6. Hughes M. A., Suzuki T., Ohishi Y. Compositional dependence of the optical properties of bismuth doped lead-aluminum-germanate glass // Opt. Mater. – 2010. – V. 32(9). – P. 1028–1034.
7. Luminescence from bismuth-germanate glasses and its manipulation through oxidants / Winterstein A. et al. // Optical Materials Express. – 2012. – V. 2. – № 10. – P. 1320-1328.
8. Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption / Sanz O. et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – V. 352. – P. 761–768.
9. Characteristics of PbO–BiO<sub>1.5</sub>–GaO<sub>1.5</sub> glasses melted in SnO<sub>2</sub> crucibles / Cerri J. A. et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – V. 81. – P. 705-708.
10. Ceramic crucibles: a new alternative for melting of PbO–BiO<sub>1.5</sub>–GaO<sub>1.5</sub> glasses / Garcia I. M. et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – V. 319. – P. 304-310.
11. Влияние термической обработки на свойства стекол в системе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> / Колобкова Е.М. и др. // Успехи в химии и хим. технологии. — 2017. — Т. 31. — № 6 (187). — С. 113–114.
12. Superbroadband 1310 nm emission from bismuth and tantalum codoped germanium oxide glasses / Peng X. et al. // Opt. Lett. – 2005. – V. 30. – P. 2433-2435.

УДК 666.9-13

Тихоненко О.Ю., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В., Степко А.А.

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ И ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

**Тихоненко 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** инженер лаборатории лазерного наноструктурирования стекла кафедры ХТСиС

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

*Данная работа посвящена изучению процессов синтеза алюмофосфатных связующих, модифицированных соединениями хрома и циркония. Приведены результаты исследования физико-химических свойств как самих связующих так и огнеупорных композиций на их основе.*

**Ключевые слова:** фосфатные связующие, металлофосфаты, минеральные цементы

## RESEARCH OF THE PROCESSES OF MODIFIED PHOSPHATE BINDERS AND REFRACTORY COMPOSITIONS BASED ON IT

Tihonenko O.YU., Dyakonov V.A., Nefedova N.V., Stepko A.A.

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

*In this paper preparation of aluminum phosphate binders modified with chromium and zirconium compounds was investigate. The results of the study of physicochemical properties of both bindings and refractory compositions based on it are presented.*

**Key words:** phosphate binders, metal phosphates, mineral cements

История исследования и разработки фосфатных материалов (ФМ) начинается в конце XIX века с исследований зубных цемента. Работы, выполненные на рубеже XIX и XX столетий, в основном были посвящены изучению цинкфосфатных и магнийфосфатных композиций, предназначенных для стоматологии. Позднее Кингери показал, что способностью к отверждению при относительно низких температурах с образованием прочных монолитных структур обладают фосфаты и других поливалентных металлов [1]. Начиная с 70-х годов прошлого века благодаря фундаментальным исследованиям Брукхейвенской национальной лаборатории (США) фосфатные материалы стали применять в строительстве. Еще через 20 лет исследователи из Аргоннской национальной лаборатории предложили использовать ФМ для иммобилизации и консервации радиоактивных и токсичных отходов.

В настоящее время одним из основных направлений применения фосфатных материалов является теплотехника. Большое количество исследований [2-6] посвящены разработкам огнеупорных и теплоизоляционных материалов: компонентов футеровки, поризованных бетонов, высокотемпературных клеев, составов для изготовления литейных форм и др. Такое широкое распространение ФМ в данной области обусловлено низкой теплопроводностью фосфатного камня, низкими значениями коэффициента теплового

линейного расширения и высокой огнеупорностью (более 1200°C).

Независимо от типа фосфатного композиционного материала, его свойства в большей степени закладываются в процессе синтеза связующего. На этой стадии определяется химический состав затворителя: концентрация фосфорного ангидрида, природа катионов металлов и их концентрации, тип и концентрации регуляторов рН, стабилизаторов, ингибиторов, восстановителей и тд. Режим синтеза определяет структуру раствора, и как следствие реологические свойства связующего, живучесть цементирующего состава, деформации при твердении и прочность конечного материала.

Наибольшее распространение во всех областях техники нашли алюмофосфатные связующие (АФС). Среди их безусловных преимуществ следует отметить экологичность и экономичность. Однако, растворы алюмофосфатов являются метастабильными, что приводит к образованию осадков при хранении и разбавлении. Кроме этого, использование материалов на основе АФС в машиностроении ограничено их недостаточной прочностью. По этим причинам остаются актуальными направления исследований по модификации АФС для получения композиций с требуемыми свойствами.

Данная работа посвящена изучению влияния модифицирующих соединений хрома и циркония на физико-химические и механические свойства

алюмофосфатного связующего. В работе фосфатное связующее получали путем растворения  $Al(OH)_3$  в фосфорной кислоте при кипячении с добавлением растворимых соединений хрома и циркония.

Исследование свойств полученных образцов фосфатных связующих, с соотношением  $P_2O_5/(Al_2O_3+CrO_3+ZrO_2) \leq 2,5$  показало, что увеличение доли  $ZrO_2$  в смеси оксидов от 0 до 36 %мол. приводит к существенному снижению вязкости раствора (рис. 1.). Данный эффект наиболее вероятно связан с тем, что цирконий нарушает полимерную линейно-кольцевую структуру фосфатов алюминия и хрома, так как отличается от них большим координационным числом.

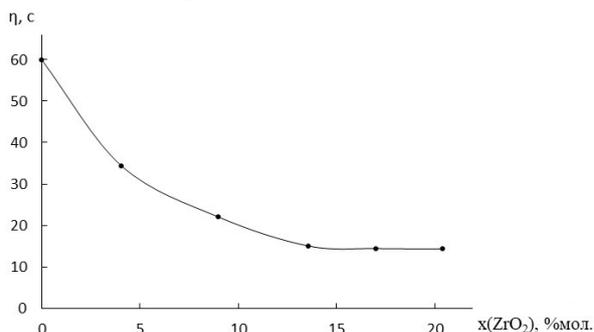


Рис. 1 Зависимость условной вязкости фосфатных связующих от мольной доли  $ZrO_2$  в смеси  $(Al_2O_3+CrO_3+ZrO_2)$ .

Также было установлено, что увеличение доли циркония отрицательно сказывается на стабильности фосфатных растворов, уменьшая срок выпадения осадков в них вплоть до 1 суток. На основании проведенных наблюдений, для дальнейших экспериментов была выбрана рецептура, соответствующая наиболее устойчивому раствору с содержанием диоксида циркония (4%мол. в смеси оксидов металлов).

Путем смешения выбранного фосфатного раствора с оксидом алюминия в различных соотношениях были получены три цементирующих состава (композиции). Полученные композиции подвергали термообработке в условиях ступенчатого подъема температуры. Выдержку осуществляли при 300, 500 и 700 °С. Зависимости плотностей, измеренных методом гидростатического взвешивания, приведены на рисунке 2.

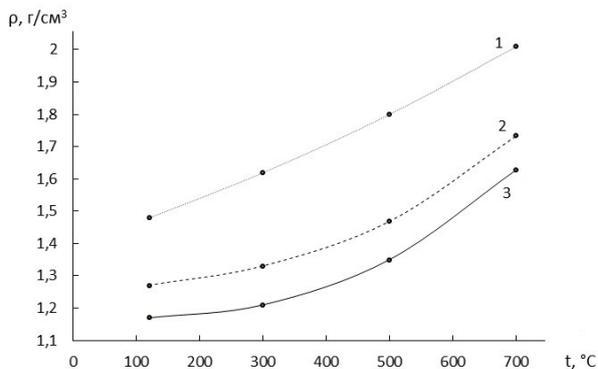


Рис.2 Зависимость плотности фосфатных композиций с различным соотношением связующего и отвердителя от температуры термообработки: 1 – Т/Ж=2,33; 2 – Т/Ж=1; 3 – Т/Ж=0,4.

Повышение плотности отвержденной фосфатной композиции при увеличении температуры обработки объясняется структурными преобразованиями, что подтверждается результатами дифференциальной термогравиметрии и текстурными исследованиями. По приведенным на рисунке 3 данным термогравиметрического анализа, проведенного с помощью совмещенного дифференциального термоанализатора SDTQ600, изменение массы образцов при температурах выше 300°С почти не происходит, что говорит о завершении процессов отверждения композиции. Результаты измерения удельной поверхности, определенной методом БЭТ на приборе Quantacrome NOVA 1200e (Таб. 1), показал её уменьшение при увеличении температуры прокаливания. Снижению пористости фосфатных материалов положительно сказывается на сохранности электрофизических и физико-механических свойств при эксплуатации их в условиях повышенной влажности.

Основываясь на приведенных результатах и данных РФА при температурах ниже 350°С фосфаты алюминия и хрома в большей степени являются аморфными, можно сделать вывод, что при повышении температуры обработки фосфатных композиций в них происходят процессы реструктуризации и спекания, приводящие к уменьшению объема пор и образованию более плотной кристаллической фазы.

Таблица 1. Удельная поверхность фосфатного камня, содержащего 50%  $Al_2O_3$ , после воздействия различных температур

Температура, °С	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
300	1,6100
500	0,8988
700	0,4004

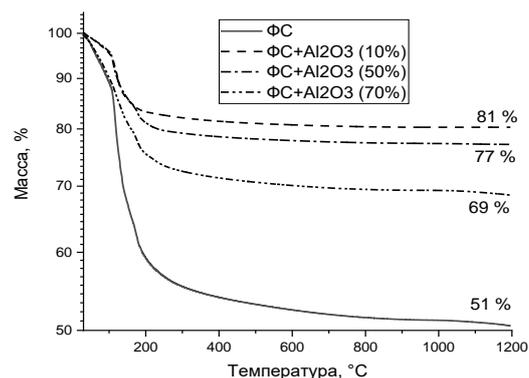


Рис.3 Термогравиметрический анализ композиции

Исследованные цементирующие составы существенно отличались по реологическим свойствам. При затворении  $Al_2O_3$  предложенными фосфатными растворами, оптимальным соотношением Т/Ж является 1:1, так как при увеличении доли  $Al_2O_3$  схватывание смеси происходит слишком быстро, а при уменьшении цементирующей состав, наоборот, обладает слишком большой текучестью.

Результаты исследований физико-механических характеристик (Таб. 2) показали, что увеличение

доли  $ZrO_2$  в связующем отрицательно сказывается на прочности материала.

**Таблица 2. Зависимость физико-механических характеристик фосфатных композиций от содержания  $ZrO_2$  в ФС.**

Доля $ZrO_2$ , %мол.	Прочность при сжатии, МПа
20	62,6
14	68,4
4	86,2

Полученное снижение прочности можно объяснить возникновением внутренних напряжений в структуре матрицы, вызванных нарушениями полимерной структуры фосфатов алюминия и хрома при внедрении крупных комплексов циркония. В тоже время на основе модифицированных фосфатных связующих удалось получить плотные огнеупорные композиции с малоразвитой поверхностью ( $S_{уд\text{БЭТ}} < 2 \text{ м}^2/\text{г}$ .)

### Список литературы

1. Arun S. Wagh Chemically bonded phosphate ceramics: twenty-first century materials with diverse applications. – Elsevier, 2016. – P. 17-31.
2. Абызов В.А., Ряховский Е.Н. Разработка и опыт применения огнеупорных клеев на фосфатных связующих // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. - №11. – С. 28-31.
3. Батрашов В.М., Пак Ч.Г. Разработка и исследование высокотемпературной матрицы для жаростойкого поризованного материала // Известия ВУЗов. Поволжский регион. Технические науки. Машиностроение и машиноведение. – 2012. – Вып. 24, №4. – С.112-119.
4. Леонов Г.В., Кирпичников А.Т., Поверенов Е.С. Огнестойкие слоистые композиции на основе полиорганооксидов и фосфатных

связующих // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2003. - №158. – С.1898-1907.

5. Дьяконов В.А., Луничкина В.П., Нефедова Н.В. Исследования неорганических фосфатных связующих, работоспособных при высоких температурах // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 6 (187). С. 79-81.

6. Конищенко Т.С., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В., Степко А.А. Применение технологий химического газофазного осаждения для уменьшения пористости оксидных материалов // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 3 (199). С. 25-27

7. Дьяконов В.А., Камалов А.Д., Пронин Б.Ф. Исследования диэлектрических характеристик кремнеземных материалов в условиях повышенной влажности// Конструкции из композиционных материалов. 2017. № 3 (147). С. 48-52.

9. Дьяконов В.А., Глухов А.И., Межуев Я.О., Нефедова Н.В. Исследования кремнеземных матриц композиционных материалов, формируемых золь-гель методом: тез. докл. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии тезисы докладов в пяти томах. Уральское отделение Российской академии наук. 2016. С. 267.

10. Дьяконов В.А., Лукин Е.С., Нефедова Н.В., Пронин Б.Ф., Филатов Е.Н. Высокотемпературные исследования теплозащитных композиционных материалов класса "оксид – оксид" // Новые огнеупоры. 2013. № 12. С. 33-35.

11. 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

УДК 546.824-31

Тхант Зин Пью, Морозов А.Н., Михайличенко А.И.

## ЛЕГИРОВАННЫЕ ИОНАМИ МЕДИ НАНОТРУБКИ ДИОКСИДА ТИТАНА

Тхант Зин Пью аспирант кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева, [IMOROZOV@gmail.com](mailto:IMOROZOV@gmail.com) \*  
 Морозов Александр Николаевич к.х.н., старший преподаватель кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева  
 Михайличенко Анатолий Игнатьевич д.х.н., профессор 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

*В настоящей работе с помощью электролитического и сольвоотермального синтезов получены высокоорганизованные пленки из легированных ионами меди нанотрубок диоксида титана. Установлена взаимосвязь между условиями легирования, морфологией, структурой и составом получаемых образцов. Продемонстрировано, что предложенный подход позволяет интеркалировать до 10 мас.% меди в структуру нанотрубок диоксида титана без изменения их морфологии.*

**Ключевые слова:** анодирование титана, легирование, диоксид титана, медь, наноструктурированные покрытия, нанотрубки

## COPPER IONS DOPED TITANIUM DIOXIDE NANOTUBES

Thant Zin Phyo., Morozov A.N., Mikhailichenko A.I.

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

*In the present work, using electrolytic and solvothermal synthesis, highly organized films of titanium dioxide nanotubes doped with copper ions were obtained. The relationship between the doping conditions, the morphology, structure and composition of the obtained samples. It is demonstrated that the proposed approach allows intercalating up to 10 wt.% of copper into the structure of titanium dioxide nanotubes without changing their morphology.*

**Key words:** anodizing titanium, doped, titanium dioxide, copper, nanostructure coatings, nanotubes

На сегодняшний день передовые окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes (AOPs)) интенсивно исследуются и рассматриваются в качестве альтернативы традиционным способам удаления токсичных органических загрязнителей из воды [1]. Особую роль в этих процессах занимают фотокаталитические системы, которые являются быстро развивающимся направлением и одним из самых перспективных в области очистки воды. Однако, низкая квантовая эффективность применяемых фотокатализаторов в видимом диапазоне солнечного спектра сильно тормозит внедрение фотокаталитических процессов. Таким образом, переход к экологически чистым и энергоэффективным технологиям очистки воды от органических загрязнителей базируется на создании новых материалов, обладающих улучшенными и уникальными свойствами. В связи с этим формирование основ получения новых перспективных фотокаталитических материалов, обладающих необходимыми для практического использования свойствами, является актуальным направлением и очень своевременным для развития отечественной технологии энергоэффективного и экологического назначения.

Особый интерес для применения в качестве фотокатализаторов представляют пространственно упорядоченные пленки из нанотрубок (НТ)  $\text{TiO}_2$ , получаемые анодным окислением металлического титана [2-3]. Повышенный интерес к данному материалу обусловлен возможностью регулировать его морфологию в процессе получения и легкостью легирования исходной аморфной матрицы НТ  $\text{TiO}_2$

химическими элементами различной природы, что открывает возможность получения фотокатализатора с управляемыми свойствами и функциями [4].

В настоящей работе представлены результаты научно-исследовательской работы по созданию высокоэффективного фотокатализатора на основе анодных пленок из НТ  $\text{TiO}_2$  путем легирования их ионами меди в сольвоотермальных условиях.

Исследования морфологии и состава получаемых пленок из легированных медью НТ  $\text{TiO}_2$  (НТ  $\text{Cu-TiO}_2$ ) осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6510 LV («JEOL», Япония), оснащенном рентгенофлуоресцентным анализатором (РФЛА) X-MAX («Oxford Instruments», Великобритания), в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Морфологию стенок НТ  $\text{TiO}_2$  и их кристаллическое строение исследовали с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB Omega («Carl Zeiss», Германия).

В результате проведенных экспериментов построены корреляционные зависимости между параметрами сольвоотермального процесса легирования и содержанием меди в получаемых образцах НТ  $\text{TiO}_2$ . Установлено, что с увеличением температуры и продолжительности сольвоотермальной обработки НТ  $\text{TiO}_2$  в этиленгликоле, содержащем ацетат меди II, наблюдается рост количества меди, интеркалированной в структуру диоксида титана. Так, при повышении температуры легирования от 80

до 160°C происходит увеличение содержания меди в образцах с  $1,43 \pm 0,11$  до  $6,81 \pm 0,47$  мас.% при продолжительности процесса 1 час. При температурах свыше 160°C содержание меди в образцах уменьшается, что связано с увеличением скорости протекания побочного процесса полиольного восстановления меди в этиленгликоле. С помощью РФЛА определено, что максимальное возможное количество введенной меди в НТ  $\text{TiO}_2$  с помощью предлагаемого подхода составляет около  $10,32 \pm 0,24$  мас.%. Вероятно, что для получения композитных образцов с содержанием меди больше 10,32 мас.% необходимо использовать более инертный растворитель по отношению к ионам меди, чем этиленгликоль. Установлено, что изменение продолжительности сольвотермального процесса в интервале 10-180 минут позволяет контролировать содержания меди в НТ  $\text{TiO}_2$  в

пределах от 0,10 до 10,32 мас.%. При этом с помощью СЭМ продемонстрировано, что условия сольвотермального легирования не оказывают влияния на морфологию получаемых образцов. Результаты исследования СЭМ поверхности полученных пленок  $\text{Cu-TiO}_2$  при разных температурах легирования представлены на рисунке 1.

Видно, что сольвотермальный процесс легирования НТ  $\text{TiO}_2$  ионами меди не приводит к изменению высокоорганизованной структуры пленок из НТ  $\text{TiO}_2$ . При анализе скола пленок также не было отмечено каких-либо изменений в морфологии образцов. На рисунке 2 представлены микрофотографии ПЭМ образцов НТ  $\text{TiO}_2$  и микроэлектроннограммы, полученные с данных участков.

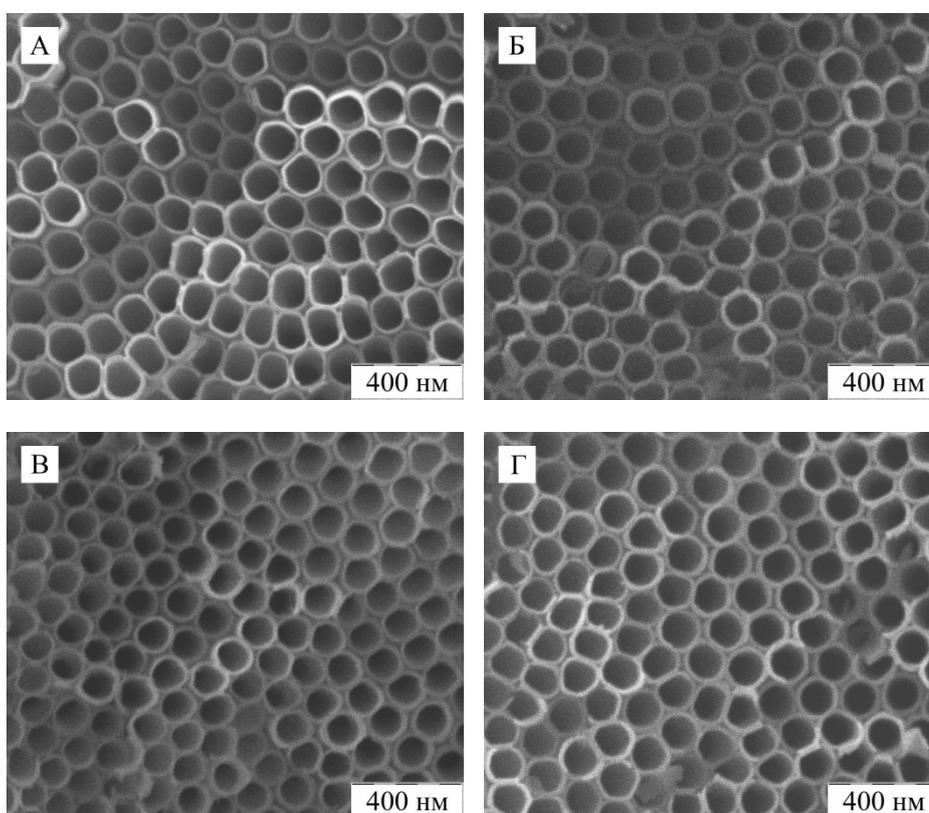


Рисунок 1. Микрофотографии СЭМ поверхности пленок из НТ  $\text{TiO}_2$  до (а) и после легирования медью (б-г) в сольвотермальных условиях при разных температурах ((б) – 80°C, (в) - 140°C и (г) - 180°C)

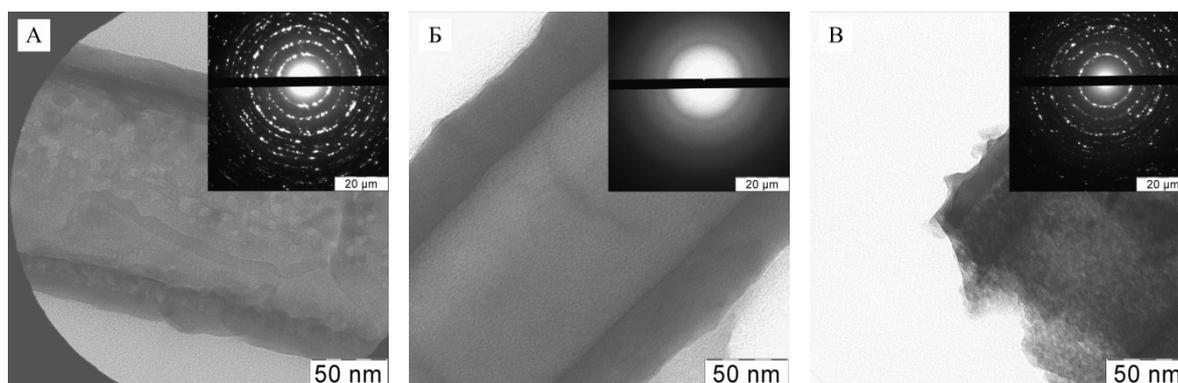


Рисунок 2. Микрофотографии ПЭМ нанотрубок  $\text{TiO}_2$  и микроэлектроннограммы соответствующих образцов: (а) – НТ  $\text{TiO}_2$ ; (б) – НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  до термообработки; (в) – НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  после термообработки

Согласно светлопольным ПЭМ-изображениям, микроструктура образца НТ  $\text{TiO}_2$  (рис. 2а) существенно отличается от микроструктуры легированного медью образца НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  (рис. 2в). Здесь необходимо отметить, что на рис. 2 представлены результаты исследования образца НТ  $\text{Cu-TiO}_2$ , полученного при температуре легирования  $160^\circ\text{C}$  и продолжительности процесса 1 час. Содержание меди, по данным РФЛА, в данном образце составило  $6,81 \pm 0,47$  мас.%. В отличие от недопированного медью образца НТ  $\text{TiO}_2$  структура стенок НТ допированного образца (НТ  $\text{Cu-TiO}_2$ ) является рыхлой и состоит из отдельных кристаллов. В тоже время, структура стенок образца НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  до термообработки являются абсолютно гладкой и не содержит каких-либо включений, а картина электронной дифракции этого образца содержит диффузные дифракционные кольца, что свидетельствует об аморфном строении материала [5]. Микроэлектроннограмма образца НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  так же, как и образца НТ  $\text{TiO}_2$ , имеет четко выраженную кольцевую структуру, характерную для тетрагональной структуры анатаза (PDF 01-086-1157). На рисунке 3 представлены радиальные кривые распределения интенсивности интерференции электронов на микроэлектроннограммах соответствующих образцов (рис.2).

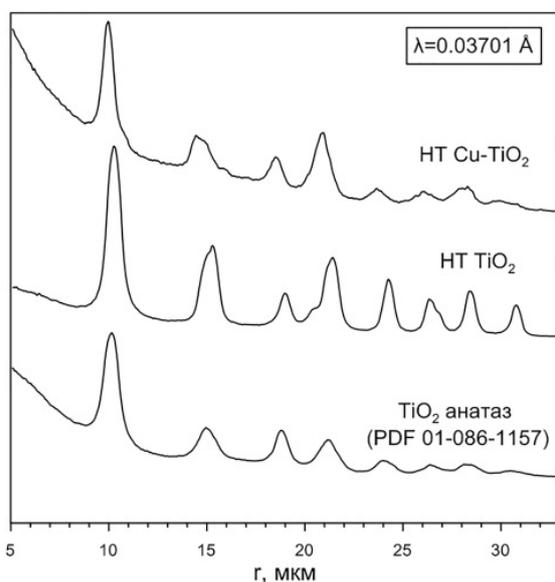


Рисунок 3. Радиальные кривые распределения интенсивности интерференции электронов на микроэлектроннограммах соответствующих образцов

Из данных, представленных на рисунке 3, следует, что кристаллическая структура полученных образцов НТ  $\text{Cu-TiO}_2$  соответствует тетрагональной решетке анатаза. Видно, что интеркалирование

ионов меди в структуру  $\text{TiO}_2$  приводит к смещению интерференционных максимумов на микроэлектроннограммах, что свидетельствует об изменении параметров элементарной решетки  $\text{TiO}_2$ . Таким образом, можно заключить, что предлагаемый подход легирования НТ  $\text{TiO}_2$  ионами меди позволяет контролировать концентрацию дефектов в их структуре, что позволяет управлять функциональными, в том числе фотокаталитическими, свойствами получаемых материалов.

В результате выполнения настоящей работы разработан метод сольвотермального легирования НТ  $\text{TiO}_2$ , получаемых анодированием титана, ионами меди. Предложенный метод позволяет за счет контроля концентрации введенной меди направленно управлять функциональными свойствами получаемых материалов. Установлена взаимосвязь между условия сольвотермального процесса легирования, морфологией, структурой и составом получаемых композитных образцов НТ  $\text{Cu-TiO}_2$ . Определено, что данный подход легирования позволяет контролировать содержание добавки меди в образца НТ  $\text{TiO}_2$  в пределах от 0,10 до 10,32 мас.% без изменения исходной пространственно упорядоченной наноструктуры пленок.

#### Список литературы

1. Милютин, В. В. Современные методы очистки техногенных сточных вод от токсичных примесей [Текст]: учебное пособие / В.В. Милютин, М.Б. Алехина, Б.Е. Рябчиков. - М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. С. 131.
2. Михайличенко А. И. Морозов А.Н. Получение высокоупорядоченных нанотрубчатых пленок из диоксида титана Перспективные материалы. 2013. № 5. С. 74-78.
3. Денисенко А.В., Морозов А.Н. Михайличенко А.И. Получение покрытий из нанотрубок  $\text{TiO}_2$  методом анодирования титана в электролитах на основе этиленгликоля с различным содержанием воды.// Успехи в химии и химической технологии – 2015. – т. XXIX, № 3 – С. 71-73.
4. Михайличенко А. И. Морозов А.Н. Денисенко А.В. Разработка и создание тонкопленочного фотокатализатора из нанотрубок диоксида титана, допированных азотом и фтором Химическая технология. 2018. Т. 19. №. 6. С. 264-271.
5. Томас Г., Гориндж М.Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. М.: Наука. 1983. С. 317.

УДК 661.183:546.125

Фидченко М.М., Омеляненко Л.В., Отырба Г.Г., Алехина М.Б.

## УГЛЕРОДОМИНЕРАЛЬНЫЕ АДСОРБЕНТЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПАВ

**Фидченко Михаил Михайлович**, аспирант 1 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.e-mail: [fidchenkomm@mail.ru](mailto:fidchenkomm@mail.ru)**Омеляненко Лариса Вячеславовна**, бакалавр 4 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.**Отырба Гудиса Геннадьевич**, магистр кафедры биотехнологии и промышленной экологии.**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

*Углеродоминеральные материалы, полученные из природных минералов и органических веществ, модифицирующих их поверхность углеродом, могут использоваться в процессах очистки сточных вод от различных органических примесей как адсорбенты или катализаторы процессов их окислительной деструкции. Степень разложения окислителя составила 77,3 % на лучшем образце.*

**Ключевые слова:** углеродоминеральные адсорбенты и катализаторы, пероксид водорода, ПАВ, монтмориллонит, окисление.

**CARBON-MINERAL ADSORBENTS AND CATALYSTS FOR WASTE WATER TREATMENT FROM SURFACTANTS**

Fidchenko M.M., Omelyanenko L.V., Otyrba G.G., Alekhina M.B.

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

*Carbon-mineral materials emitting natural minerals and organic substances that modify their carbon structure, which can be used in wastewater treatment processes from various components that are adsorbents or catalysts for the processes of their oxidative destruction. The level of decomposition of the oxidant reaches 77.3% on the best sample.*

**Keywords:** carbon mineral adsorbents and catalysts, hydrogen peroxide, surfactant, montmorillonite, oxidation

Углеродоминеральные материалы, полученные из природных минералов и органических веществ, модифицирующих их поверхность углеродом, могут использоваться в процессах очистки сточных вод от различных органических примесей как адсорбенты или катализаторы процессов их окислительной деструкции. Примерами таких примесей могут служить катионоактивные или неионогенные ПАВ (НПАВ) - вещества устойчивые к биологическому разложению. Для их глубокой деструкции целесообразно использовать сильные окислители. Среди них предпочтителен выбор еще и веществ, безопасных для окружающей среды. Одним из перспективных окислителей НПАВ является пероксид водорода, необходимую концентрацию которого легко создать в очищаемой жидкости путем дозирования его раствора.

Помимо окислительных, эффективны сорбционные методы очистки сточных вод. При этом наряду с традиционными видами сорбентов (активированные угли) часто используют науглероженные материалы, полученные из более дешевого сырья и даже отходов производства, известно применение различных нефтепродуктов, растительных и углеродсодержащих промышленных отходов. Одним из таких материалов может быть добавка шинной крошки - продукта переработки автомобильных шин.

Образцы углеродоминеральных сорбентов и катализаторов были синтезированы на основе монтмориллонитовой глины и шинной крошки. Формованные частицы смеси реагентов подвергали пиролизу при 750 °С [1] и 500 °С. Результаты исследований сорбционных свойств приведены в табл. 1

Таблица 1.

**Основные характеристики образцов УМА, полученных из 25% шинной крошки и 75% природной глины (пиролиз №1 при 750°С и №2 при 500°С)**

Образец глины	СОЕа, мг-экв/г	СОЕк, мг-экв/г	Суммарная пористость по H <sub>2</sub> O, см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность по МГ, м <sup>2</sup> /г	Емкость по бензолу, мг/г	Сорбция йода, мг/г
УМА пиролиз №1	3,69	3,40	0,358	3,46	259	224
УМА пиролиз №2	3,69	3,42	0,318	3,93	341	167

Изменение температуры пиролиза повлекло за собой незначительное изменение сорбционных свойств УМА.

Таким образом, мы видим, что результаты обменных емкостей практически не изменились, анионная емкость выше катионной в обоих случаях, что является характерной чертой всех глинистых материалов, в том числе и, использованных для синтеза представленных образцов УМА. Суммарная пористость по воде снизилась, удельная поверхность

по МГ изменилась незначительно. Сорбция по йоду уменьшилась с 224 мг/г до 167,26 мг/г., Ёмкость по бензолу увеличилась с 259 мг/г до 341 мг/г.

Данные свидетельствуют о том, что проводить пиролиз адсорбента можно при более низких температурах, экономя на энергозатратах, незначительно теряя при этом в качестве адсорбента.

Пиролизованные образцы исследовали в реакции по разложению пероксида водорода. Результаты приведены в табл. 2

Таблица 2.

**Результаты опытов по разложению пероксида водорода на природной Калужской глине и полученных из неё углеродминеральных адсорбентах**

( $C_{начH_2O_2} = 150$  мг/л; pH раствора 10;  $N_{p-ра Na_2S_2O_3} = 0,0463$  г-экв/л;  $V_{пробы} = 50$  мл;  $m_{сорбента} = 0,1$  г; время контакта 1 ч,  $70^\circ C$ )

Образец	Объем раствора $Na_2S_2O_3$ , мл	Остаточное количество $H_2O_2$ , мг/л	Степень разложения $H_2O_2$ , %
Исходная глина	5,1	80,3	46,5
Пиролиз в муфеле При $750^\circ C$	2,5	39,4	73,7
Пиролиз в реакторе при $750^\circ C$	2,0	34,0	77,3
Пиролиз в реакторе при $500^\circ C$	2,7	46,7	68,0

Таким образом, степень разложения пероксида водорода на УМА, при пиролизе  $750^\circ C$  составила 77,3 %, что не сильно отличается от степени разложение  $H_2O_2$  на сорбенте, карбонизованном в муфельной печи: 73,7%.

Степень разложения пероксида водорода на УМА, полученном при пиролизе в реакторе при  $500^\circ C$ , составила 68%.

Результат немного ниже других образцов, но выше значения степени разложения пероксида водорода на активном угле БАУ - 43% [2] и исходной глине - 46,5% .

**Список литературы:**

1. Фидченко М.М, Отырба Г.Г., Каменчук И.Н., Клушин В.Н. Каталитическое разложение пероксида водорода на природных глинах калужской области и углеродминеральных адсорбентах, полученных с их использованием. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXII, № 12 (208). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. С. 76-78.
2. Морозов А.И., Родионов А.И., Каменчук И.Н., Курилкин А.А. Разложение пероксида водорода на активных углях различных марок. // Успехи в химии и химической технологии: сб. научн. тр., том XXVIII, №5. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014.- с.50-53

УДК 661.865:66.081

Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В., Ле Тхи Май Хуонг

## СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗЭ ПРИ ОЧИСТКЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ В ПРИСУТСТВИИ ПРИМЕСЕЙ $Fe^{3+}$ , $Al^{3+}$ И $Ca^{2+}$

**Чинь Нгуен Куинь**, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов  
e-mail: kontat@list.ru

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

**Ле Тхи Май Хуонг**, кандидат технических наук, заместитель директора Института технологии радиоактивных и редких элементов

*Экстракционная фосфорная кислота, полученная при переработке апатита, обычно содержит значительное количество катионных примесей, включая редкоземельные элементы, извлечение которых при очистке фосфорной кислоты имеет важное практическое значение. Одним из эффективных методов для этой цели считается ионообменная сорбция с помощью ионообменных смол. В настоящей работе представлена сравнительная оценка сорбции редкоземельных элементов и других катионных примесей  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Ca^{2+}$  сульфокатионитом МТС 1600 с макропористой структурой, показана его высокая сорбционная способность и селективность для извлечения редкоземельных элементов из фосфорной кислоты.*

**Ключевые слова:** экстракционная фосфорная кислота, редкоземельные элементы, ионообменная сорбция, сульфокатионит.

## RECOVERY OF REEs AND REFINING OF PHOSPHORIC ACID FROM $Fe^{3+}$ , $Al^{3+}$ AND $Ca^{2+}$ IMPURITIES USING SULFOCATIONITE.

Trinh Nguyen Quynh, Kon'kova T.V., Le Thi May Huong

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

Institute for technology of radioactive and rare elements - VINATOM

*Extraction phosphoric acid obtained in the processing of apatite, usually contains a significant amount of cationic impurities, including rare earth elements. The recovery of rare earth elements during the purification of phosphoric acid has practical importance. One of the most effective methods for this purpose is ion exchange sorption using ion-exchange resins. This paper presents a comparative assessment of the sorption of rare earth elements and other cationic impurities of  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  and  $Ca^{2+}$  by sulfocationite MTS 1600. The results of the study showed that sulfocationite MTS 1600 with a macroporous structure is the most effective and selective sorbent, it is suitable for the recovery rare earth elements from extraction phosphoric acid.*

**Keywords:** extraction phosphoric acid, rare earth elements, sorption, ion exchange sorption, sulfocationite.

Апатит один из потенциально важных источников для производства редкоземельных металлов, однако ввиду малого их содержания в апатитовом концентрате, которое составляет порядка 1 мас.%, прямое извлечение из апатита нерентабельно. Более рациональна комплексная переработка фосфатного сырья с попутным извлечением РЗЭ из продуктов кислотного разложения, таких как экстракционная фосфорная кислота, фосфогипс и осадок, образуемый после кислотного разложения, и соответственно, разработка такой технологии на сегодняшний день является весьма актуальной задачей.

Фосфорная кислота, полученная при переработке фосфатного сырья наряду с редкоземельными элементами обычно содержит значительное количество катионных макропримесей, наиболее значимые из них это ионы кальция, алюминия и железа. Сорбционное извлечение РЗЭ из фосфорной кислоты на этапе первичного концентрирования представляется наиболее целесообразным, но проблематичным в

присутствие большого количества этих примесей, как наиболее мешающих, причем, как на стадии сорбции, так и на стадии десорбции. Поскольку сорбцию осуществляют из растворов кислотной переработки природного сырья, имеющих очень низкий рН, то основное требование к адсорбентам это кислотостойкость, поэтому для этой цели применяют ионообменные смолы, состоящие из полимерных материалов. Выявлено, что сульфокатиониты проявляют наибольшую селективность в отношении редкоземельных, причем более предпочтительных является использование макропористых сорбентов по сравнению с микропористыми (гелевыми) [1, 2].

В настоящей работе проведены исследования по сорбции РЗЭ на примере  $Ce^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  из фосфорной кислоты и трехвалентных ионов  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  в присутствии  $Ca^{2+}$  на макропористом сульфокатионите МТС1600 производства Purolite в динамических условиях. Сорбционное извлечение РЗЭ изучали из модельного раствора фосфорной кислоты с концентрацией 26 мас.% по  $P_2O_5$ ,

характерной для дигидратной неупаренной экстракционной фосфорной кислоты согласно методики, описанной в [3]. Содержание катионных примесей также соответствовало этой кислоте.

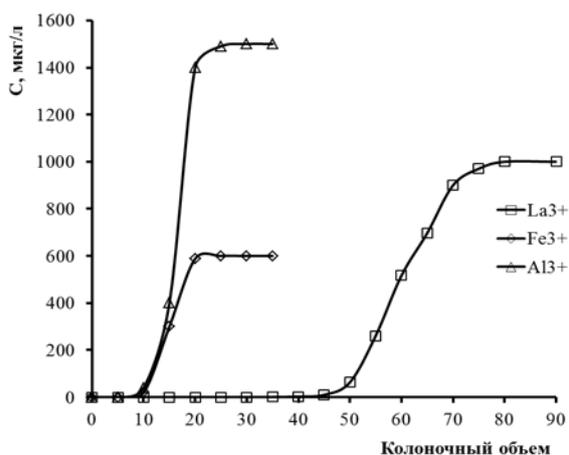


Рис. 1 Выходные кривые сорбции  $La^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  катионитом МТС 1600

Проведенные исследования свидетельствуют, что сульфокатионит МТС1600 может быть использован для концентрирования и отделения РЗЭ от ионов железа и алюминия, поскольку в процессе адсорбции, железо и алюминий почти не сорбируются и быстро выходят из сорбционной колонки, в то время как существует значительная конкурентная сорбция между редкоземельными катионами и  $Ca^{2+}$ . Полученные результаты обусловлены близостью значений ионных радиусов РЗЭ и кальция и отличием этих значений от ионов

Результаты исследований сорбции лантаноидов легкой подгруппы на примере ионов лантана и других катионов приведены на рис. 1 и 2.

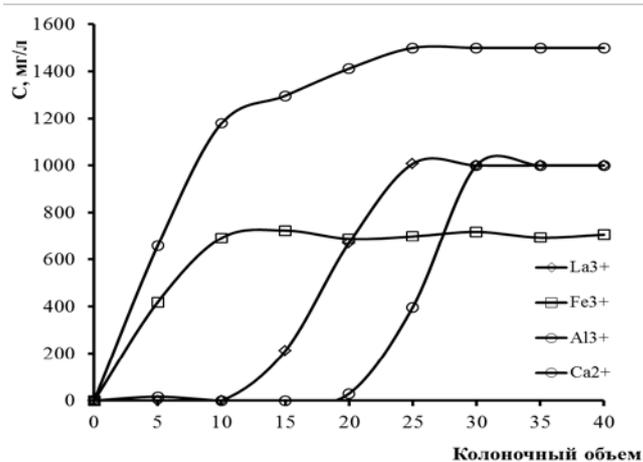


Рис.2. Выходные кривые сорбции  $La^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Ca^{2+}$  катионитом МТС1600

железа и алюминия. Эффективность сорбции катионов, выраженная как динамическая обменная емкость смолы до проскока ( $DOE_{пр}$ ) каждого катиона и представлена в табл. 1.

Также в фосфорную кислоту были введены основные представители легкой подгруппы лантаноидов -  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ , тяжелой -  $Yb^{3+}$  и специфический элемент -  $Y^{3+}$ , (сумма РЗЭ = 900 мг/л). Результаты сорбционного разделения катионов показаны на рис. 3, 4 и в табл. 2.

Табл. 1. Ионный радиус элементов и их  $DOE_{пр}$  в элюате

Параметр	Без кальция			В присутствии кальция			
	La	Fe	Al	La	Fe	Al	Ca
R иона, Å	1,04	0,57	0,67	1,04	0,57	0,67	1,04
$DOE_{пр}$ , моль/г	$385,41 \cdot 10^{-6}$	$148,81 \cdot 10^{-6}$	$66,18 \cdot 10^{-6}$	$85,65 \cdot 10^{-6}$	0	0	$595,24 \cdot 10^{-6}$

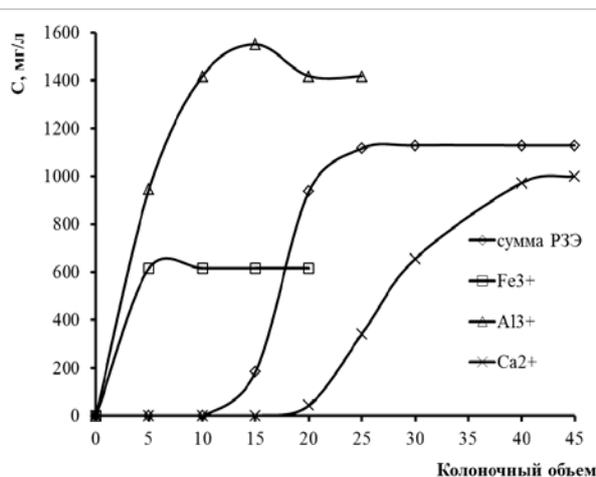


Рис. 3. Выходные кривые сорбции суммы РЗЭ и других катионитом МТС1600.

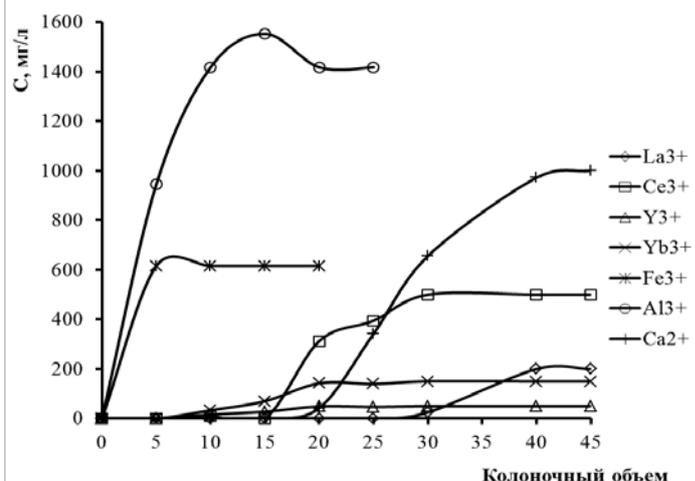


Рис. 4. Выходные кривые сорбции отдельных элементов катионитом МТС1600.

Табл. 2. Ионный радиус лантаноидов и их ДОЕпр в элюате

Элемент	La	Ce	Y	Yb
R иона, Å	1,04	1,034	0,97	0,858
ДОЕ <sub>пр</sub> , мол/г	171,29.10 <sup>-6</sup>	63,78.10 <sup>-6</sup>	20,06.10 <sup>-6</sup>	3,44.10 <sup>-6</sup>

Обнаружено, что легкие редкоземельные элементы (лантан и церий) сильнее сорбируются, в отличие от тяжелых, то есть, с увеличением радиуса иона РЗЭ их способность к поглощению сульфокатионитом возрастает, соответственно ряд селективности исследованных РЗЭ катионов выглядит следующим образом: La > Ce > Y > Yb. Полученная зависимость не согласуется с традиционными представлениями о ионообменном механизме сорбции катионов, согласно которому, сорбция возрастает с уменьшением радиуса катиона. В данном случае, в результате “лантаноидного сжатия” ионный радиус в ряду La -Lu уменьшается, что должно было вызвать образование более прочного соединения Yb<sup>3+</sup> с сульфогруппой, чем соединение La<sup>3+</sup>. Таким образом можно предположить, что сорбция РЗЭ из фосфорной кислоты осуществляется не в виде ионов, а в форме комплексных соединений, например, с фосфат-ионами. Результаты исследований считаются соответствующими взглядам авторов [4].

Раствор NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> с концентрацией 300 мг/л был использован в качестве десорбирующего агента для элюирования и выделения РЗЭ из фазы сорбента. Выходная кривая процесса десорбции описана на рисунке 5. Состав раствора, полученного после десорбции, приведен в таб. 3.

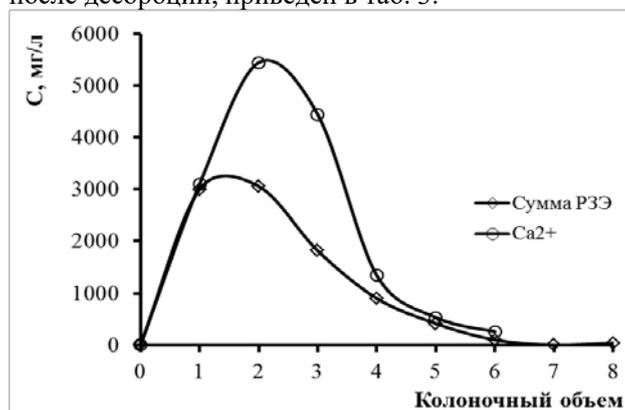
Рис. 5. Выходные кривые десорбции РЗМ и кальция раствором 300 г/л NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

Табл. 3. Состав раствора после десорбции

Колоночный объем	Концентрация катионов в растворе, мг/л	
	Сумма РЗМ	Ca <sup>2+</sup>
1+2	3000	5500
3+4	1350	3300

Полученный раствор содержал катионы РЗЭ и Ca<sup>2+</sup>. Начальное соотношение РЗЭ/Ca<sup>2+</sup> составляет 1/1, конечное соотношение РЗЭ/Ca<sup>2+</sup> равно 1/1,8 – 1/2,4, степень концентрирования РЗМ в сорбционно-десорбционном цикле равна трем.

Процесс разделения РЗЭ и кальция осуществляли путем осаждения РЗЭ раствором NH<sub>4</sub>OH, при этом концентрация ионов кальция в растворе после осаждения не изменялась. Последующее отделение твердой фазы от жидкой методом центрифугирования и сушка осадка позволили получить концентрат гидроксидов РЗЭ, практически не содержащий примесей.

#### Список литературы

1. Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В., Нгуен Т.В.А., Шурлова А.А., Быкова А.Г. Ионообменная сорбция катионных примесей из фосфорной кислоты // Успехи химии и химической технологии. — 2018. — Т. 32. № 3 (199). — С. 14-16.
2. Konkova T.V., Trinh Nguyen Quynh, Papkova M.V. Sorption of rare earth metals, iron and aluminum from phosphoric acid by sulfocationites // Tsvetnye Metally. — 2018. — № 9. — P. 54-57.
3. Papkova M.V., Kon'kova T.V., Samieva D.A., Vasilenko S.A. Production of a concentrate of rare-earth metals from wet-process phosphoric acid // Russian journal of applied chemistry. — 2018. — V. 91.N. 3. — P. 379 -383.
4. Spasiyuk S. D., Korneykov R. I. Sorption extraction of cations metals from aqueous media by hydroxyphosphates of oxotitanium (IV) of various composition // Rus. Chemistry and Materials Science. — 2017. — T.8, №. 1. — С. 191-198.

УДК 544.774.2

Чумак К.А., Решетникова Ю.А., Дудолодов А.О., Цыганков П.Ю., Алехина М.Б.

## НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ АРГОНА ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

**Чумак Кристина Андреевна**, магистрант 2 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

**Решетникова Юлия Алексеевна**, магистрант 1 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

**Дудолодов Александр Олегович**, аспирант 3 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

**Цыганков Павел Юрьевич** научный сотрудник кафедры кибернетики химико-технологических процессов факультета информационных технологий и управления

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

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

*Короткоцикловая безнагревная адсорбция является перспективным методом разделения воздуха. В данной работе синтезированы композиты на основе альгината кальция, модифицированного многослойными углеродными нанотрубками, а также исследованы их адсорбционные свойства по отношению к аргону для выделения его из смеси с кислородом. Значения коэффициентов разделения смеси аргон-кислород были рассчитаны как соотношение констант Генри, максимальный полученный в работе коэффициент разделения составил 1,9.*

**Ключевые слова:** адсорбенты, кислород, аргон, разделение воздуха, адсорбция, альгинат кальция

## NANOCOMPOSITES BASED ON CALCIUM ALGINATE MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES FOR EXTRACTION OF ARGON FROM GAS MIXTURES

Chumak K.A., Reshetnikova Yu.A., Dudoladov A.O., Tsygankov P. Yu, Alekhina M.B.

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

*Pressure swing adsorption is a promising method of air separation. In this work, composites based on calcium alginate modified with multiwall carbon nanotubes were synthesized, and their adsorption properties relative to argon were investigated for separate it from the mixture with oxygen. The values of the separation coefficients for the argon-oxygen mixture were calculated as the Henry constant ratio, the maximum separation coefficient obtained in the work was 1.9.*

**Key words:** adsorbents, oxygen, argon, air separation, adsorption, calcium alginate

Адсорбционное получения кислорода из атмосферного воздуха широко используются в промышленности. Чистота кислорода, получаемого в установках короткоциклового безнагревной адсорбции составляет 95,7 об. % (4,3 об. % приходится на аргон) [1]. Удаление примеси аргона из газовой смеси кислород-аргон позволит существенно расширить область применения подобных установок. Разделение кислорода и аргона основано на различном механизме адсорбции. Для селективного выделения аргона необходимо создать адсорбент с энергетически однородной поверхностью, на которой бы были удалены или экранированы активные центры сорбции кислорода (катионы металлов, гидроксильные группы и др.). Это будет способствовать преимущественной адсорбции аргона за счет дисперсионных сил вследствие его большей массы относительно кислорода.

Аэрогели являются одним из перспективных материалов с регулируемой структурой для получения адсорбентов с заданными свойствами. Введение модификатора в виде многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) позволяет получить поверхность сорбента с низкой химической активностью.

Целью работы являлось получение и исследование свойств нанокompозитных материалов на основе альгината кальция, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками, обладающих селективностью в отношении аргона для выделения его из смеси с кислородом.

Образцы нанокompозитов были получены в Международном учебно-научном центре трансфера фармацевтических и биотехнологий при РХТУ им. Д.И. Менделеева. Схема получения аэрогелей с МУНТ представлена на рисунке 1, а также подробнее представлена в [2-4].



Рисунок 1. Схема получения аэрогелей на основе альгината кальция, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками.

В качестве углеродных нанотрубок были использованы нанотрубки компании LG, а также УНМ № 205 (г. Химки Московской области). Нанотрубки были получены с помощью процесса химического осаждения из газовой фазы. Удельная поверхность нанотрубок LG составила  $250 \text{ м}^2/\text{г}$ , а № 205 –  $552 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Сушку образцов проводили сублимационным методом. Давление процесса составляло менее 3 гПа. Для более эффективного процесса сушки в образцы 4-7 добавляли трет-бутиловый спирт. Диаметр частиц в среднем составлял 1,5 мм. Маркировка полученных образцов, их насыпная плотность и адсорбционные свойства приведены в таблице 1.

Равновесные емкости по кислороду и аргону были определены на основании кинетических кривых адсорбции этих газов при  $25^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении, снятых на волюмометрической установке.

Кинетические кривые адсорбции кислорода для полученных образцов приведены на рисунке 2.

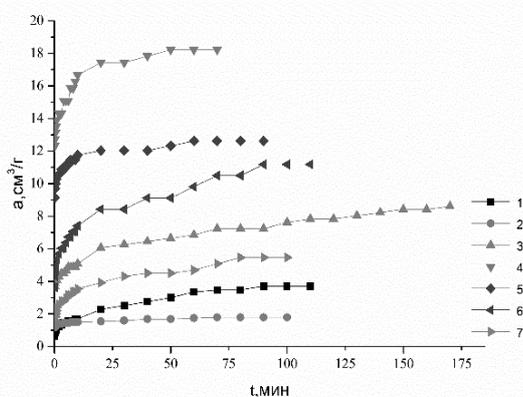


Рисунок 2. Кинетические кривые адсорбции кислорода при  $25^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении, полученные волюмометрическим методом на образцах альгината кальция, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками.

Из полученных кривых видно, что введение нанотрубок № 205 увеличивает адсорбционную

емкость по кислороду по сравнению с образцами, в которых использовали нанотрубки LG. Добавление ТБС на различных этапах синтеза образцов, привело к повышению величин адсорбции кислорода. На рисунке 3 представлены кинетические кривые адсорбции аргона на полученных образцах. Видно, что заполнение адсорбционной емкости по кислороду происходит быстрее, чем по аргону, что говорит о том, что на полученных образцах наноконструктов происходит преимущественная сорбция аргона. Видно, что величина адсорбции на образцах довольно сильно зависит от процентного содержания МУНТ. Кроме того, можно заметить, что введение нанотрубок № 205 также существенно увеличивает адсорбционную емкость образцов по аргону, как и в случае с кислородом. Причем наибольшей адсорбционной емкостью обладал образец 4, перед сушкой которого, он был погружен в слой двадцатипроцентного раствора ТБС.

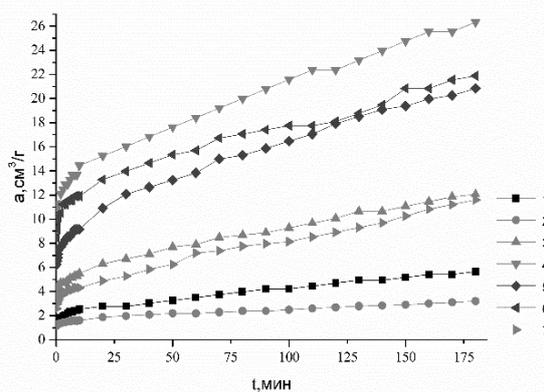


Рисунок 3. Кинетические кривые адсорбции аргона при  $25^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении, полученные волюмометрическим методом на образцах альгината кальция, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками.

Значения коэффициента разделения ( $K_p$ ) смеси аргон-кислород были рассчитаны как соотношение равновесных величин адсорбции аргона и кислорода (таблица 1).

Таблица 1. Адсорбция кислорода и аргона на аэрогелях на основе альгинатов кальция, модифицированных углеродными нанотрубками

Образец	Тип МУНТ	Содержание МУНТ, масс. %	Использование ТБС при синтезе	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см <sup>3</sup> /г		Коэффициент разделения смеси Ar/O <sub>2</sub>
					кислород	аргон	
1	LG	30	-	0,33	3,6	5,6	1,6
2	LG	30	-	0,36	1,7	3,2	1,9
3	№205	10	-	0,18	8,9	12	1,4
4	№205	10	+	0,11	26,0	17,9	1,5
5	№205	10	+	0,10	12	20,3	1,7
6	№205	10	+	0,04	11	21	1,9
7	№205	5	+	0,11	5,4	10	1,9

По полученным данным можно сказать, что все образцы так или иначе проявили селективность к аргону, что свидетельствует об эффективности предложенного способа модифицирования. Наибольшим коэффициентом разделения смеси аргон-кислород, равным 1,9, обладали образцы 2, 6 и 7. При получении образцов 6 и 7 использовался трет-бутиловый спирт, благодаря которому уменьшилось процентное содержание нанотрубок (по сравнению с образцом, полученный методом сверхкритической сушки, в котором процентное содержание МУНТ составляло 30% [2]) что, в свою очередь позволяет существенно сократить экономические затраты. Однако образцы 6 и 7 обладают низкой насыпной плотностью, что не позволяет их использовать в промышленных целях и требует дальнейших исследований по увеличению насыпной плотности подобных материалов.

### Список литературы

1. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолосС, 2009. 183 с.
2. Иванова Е.Н., Бурмистрова Н. Н., Алехина М.Б., Цыганков П.Ю., Иванов С.И. Аэрогели на основе альгината кальция и диоксида кремния, модифицированные углеродными нанотрубками, для селективной сорбции аргона из смеси с кислородом. // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 10. 1385-1391.
3. Меньшутина Н.В., Катаевич А.М., Смирнова И. Получение аэрогелей на основе диоксида кремния методом сверхкритической сушки. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2013. Т. 8. №3. С.49-55.
4. Иванов С.И., Цыганков П.Ю., Худеев И.И., Меньшутина Н.В. Создание функционального материала «диоксид кремния - углеродные нанотрубки» // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 4 (163). С. 83-85.

## **Химическая технология электрохимических производств**

УДК 544.6;546.47;546.56

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

## ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ОБРАБОТКЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СМЕСИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И НИКЕЛЯ

**Аунг Пьяе**, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва.**Галина Александровна Щербакова**, Магистрант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, РХТУ им. Менделеева, Москва.**Хейн Тху Аунг**, к.т.н., докторант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва.**Колесников Артем Владимирович**, к.т.н., старший научный сотрудник Технопарка «Экохимбизнес 2000+» РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

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

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

8(916)107-66-24 [aungpyae05@gmail.com](mailto:aungpyae05@gmail.com)

*Изучено влияние различных органических композиций концентрацией 1 – 10 мг/л на процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди и никеля. Показано, что при попадании в сточную воду очищающей жидкости ОЖ-1, в состав которой входит этиловый спирт и неионогенный ПАВ, степень извлечения снижается по линейной зависимости и при максимальной концентрации 10 мг/л составляет до 40-43 %. Введение пенетранта ЛЖ-6А содержащего дитоллилметан в бутиловом спирте снижает эффективность извлечения до 80 – 85% вне зависимости от его концентрации. Добавление в модельную систему лака ФЛ-5111 основой которого служит резольная фенолоформальдегидная смола в этиловом спирте концентрацией 1 мг/л приводит к снижению степени извлечения до 25 - 40%. Увеличение концентрации лака способствует росту степени извлечения и стабилизации процесса электрофлотации. Растворитель Р-5, представляющий собой смесь бутилацетата ацетона и толуола концентрацией 1 мг/л приводит к резкому падению степени извлечения до 10%. С дальнейшим увеличением его концентрации наблюдается рост степени извлечения до 70% при концентрации 5 мг/л и до 93-94% при 10 мг/л.*

**Ключевые слова:** электрофлотация, очистка сточных вод, медь, никель, органические композиции, очищающая жидкость ОЖ-1, пенетрант ЛЖ-6А, растворитель Р-5, лак ФЛ-5111

## EFFECT OF ORGANIC COMPONENTS USED IN THE TREATMENT OF THE METAL SURFACE ON THE PROCESS OF EXTRACTING TWO-COMPONENT MIXTURES OF COPPER AND NICKEL COLOR METALS

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

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

*The influence of various organic compositions with concentrations of 1 to 10 mg/L insoluble copper and nickel compounds on the process of electroflotation extraction has been studied. It is shown that when ingested purifying liquid ОЖ-1, which includes ethyl alcohol and nonionic PAV, the degree of extraction is reduced by linear dependence and at a maximum concentration of 10 mg/l is up to 40-43%. Introduction of penetrant ЛЖ-6А containing ditolylmethane in butyl alcohol reduces the efficiency of extraction to 80 - 85% regardless of its concentration. Adding to the model system varnish ФЛ-5111 the basis of which is a phenol-formaldehyde resin in ethyl alcohol concentration of 1 mg/L leads to a reduction in the extraction rate to 25 - 40%. Increased lacquer concentration contributes to an increase in the degree of extraction and stabilization of the process of electroflotation. P-5 solvent, a mixture of acetone butyl-acetate and toluene with a concentration of 1 mg/ leads to a sharp drop in the degree of extraction to 10%. With a further increase in its concentration, the extraction rate increased to 70% at 5 mg/L and up to 93-94% at 10 mg/L.*

**Keywords:** electroflotation, wastewater treatment, copper, nickel, organic compositions, purifying liquid ОЖ-1, penetrant ЛЖ-6А, solvent P-5, varnish ФЛ-5111

В процессе обработки поверхности металлов используются органические компоненты, которые при попадании в сточную воду оказывают существенную опасность для окружающей среды. Поэтому необходима разработка высокоэффективной технологии для их обезвреживания. [1]

Исследования по электрофлотационному извлечению смеси труднорастворимых соединений меди и никеля осуществлялись в лабораторном непроточном электрофлотаторе периодического

действия на модельных растворах по описанной в литературе методике [2, 3]

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали степень извлечения  $\alpha$  (%), которая рассчитывается по формуле:

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

где  $C_{\text{исх}}$ ,  $C_{\text{кон}}$  – исходная и конечная концентрация металлов в водной среде, мг/л, которую определяли атомно-адсорбционным методом в ЦКП им. Д.М. Менделеева.

Дополнительную фильтрацию раствора с помощью обеззоленных фильтров «Синяя лента» ТУ 2642-001-13927158-2003 (диаметр пор ~ 1 мкм).

Для приготовления модельных растворов использовались соответствующие реактивы:  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  квалификации хч.

Органические компоненты, изученные в работе:

Очищающая жидкость ОЖ-1, применяемая как средство для очистки поверхности при люминесцентной дефектоскопии. Основной компонент - этиловый спирт высокой очистки с добавкой поверхностно-активного вещества неионогенной природы ОП7.

Пенетрант ЛЖ-6А – люминесцирующая жидкость желто-зеленого цвета, применяемая в капиллярной дефектоскопии для определения

качества покрытия. Основа дитолилметан в бутиловом спирте.

Растворитель Р-5 - специальный состав, призванный реагировать со связующим веществом и одновременно с этим понижать вязкость краски. Состав: бутилацетат (30%), ацетон (30%), толуол (40%). Применяется для снятия краски с поверхности металлических изделий и изготовления композиционных материалов.

Лак ФЛ-5111 - резольная фенолоформальдегидная смола – от 55% до 65% в этиловом спирте применяется для изоляции отдельных участков поверхности металлов.

Концентраты органических компонентов представлены с промышленного предприятия в г. Москва.

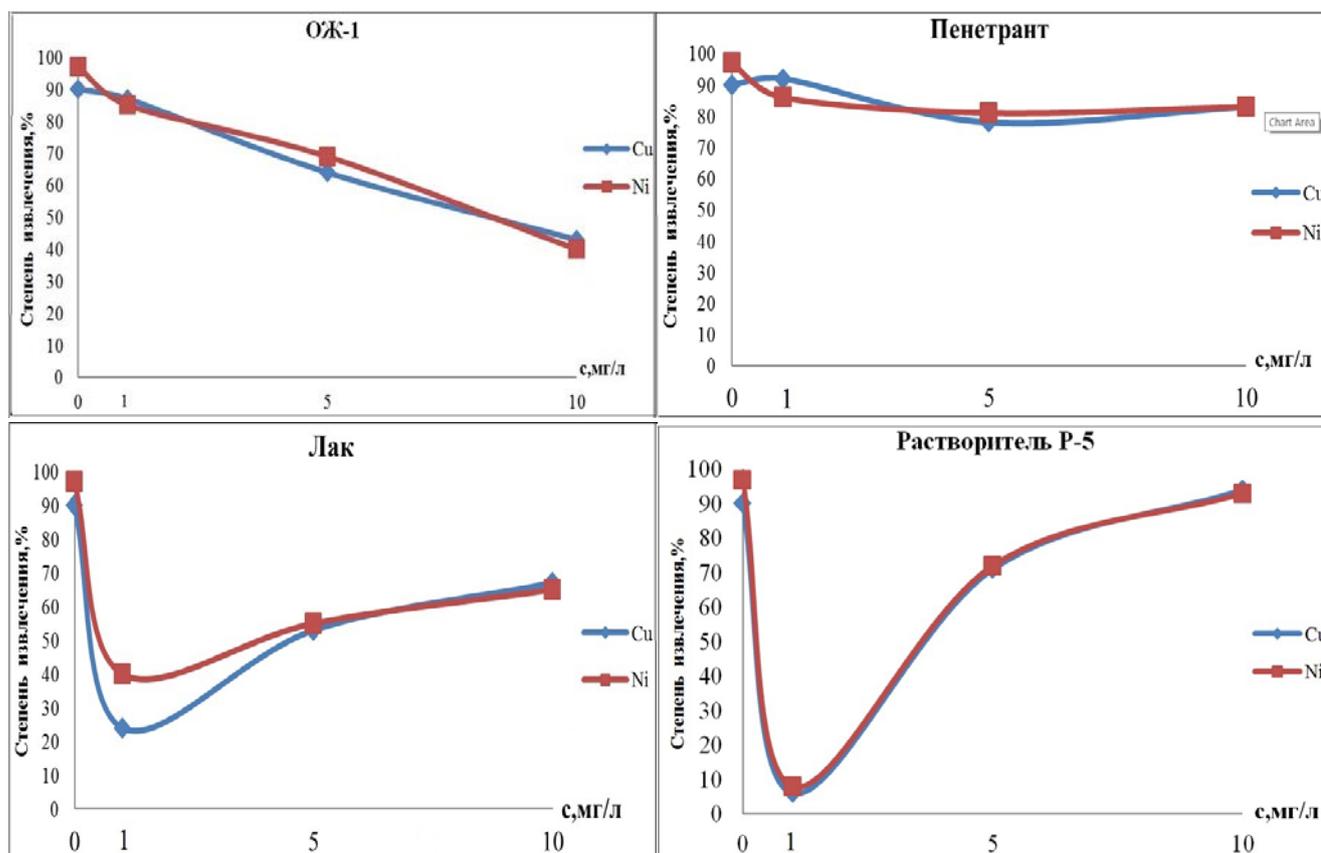


Рис 1. Влияние концентрации органических компонентов на процесс электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов меди и никеля.

Условия эксперимента:  $\text{Cu}^{2+} = 50 \text{ мг/л}$ ,  $\text{Ni}^{2+} = 50 \text{ мг/л}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 \text{ г/л}$ ,  $J_v = 0.4 \text{ А/л}$ ,  $\tau = 20 \text{ минут}$ ,  $\text{pH} = 10$ .

На представленных графиках видно, что при увеличении концентрации вводимых органических компонентов степень извлечения меди и никеля уменьшается. При отсутствие органических компонентов степень извлечения труднорастворимых соединений меди и никеля достигает 95-97%.

При попадании в сточную воду очищающей жидкости ОЖ-1 концентрацией от 1 до 10 мг/л степень извлечения снижается по линейной зависимости и при максимальной концентрации 10 мг/л составляет до 40-43 %. Пенетрант ЛЖ-6А снижает эффективность извлечения до 80 – 85% вне зависимости от его концентрации.

Введение в модельную систему лака ФЛ-5111 концентрацией 1 мг/л приводит к снижению степени извлечения до 25 - 40%. Отметим, что влияние на гидроксид меди существеннее, чем на гидроксид никеля. Увеличение концентрации лака способствует росту степени извлечения и стабилизации процесса электрофлотации.

Добавление в модельный раствор растворителя Р-5 концентрацией 1 мг/л приводит к резкому падению степени извлечения до 10%. С дальнейшим увеличением его концентрации наблюдается рост степени извлечения до 70% при концентрации 5 мг/л и до 93-94% при 10 мг/л.

Таблица 1. Влияние последующей фильтрации на эффективность извлечения смеси гидроксидов меди и никеля в присутствие органических композиций.

Время, мин	α, %							
	С(0мг/л)		С(1мг/л)		С(5мг/л)		С(10мг/л)	
	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni
<i>ОЖ-1</i>	91	98	99	99	86	93	80	88
<i>Пенетрант</i>	91	98	99	98	97	98	81	83
<i>Лак</i>	91	98	96	96	95	96	91	93
<i>Растворитель Р-5</i>	91	98	96	95	99	98	99	99

Условия эксперимента:  $Cu^{2+} = 50 \text{ мг/л}$ ,  $Ni^{2+} = 50 \text{ мг/л}$ ,  $Na_2SO_4 = 1 \text{ г/л}$ ,  $J_v = 0.4 \text{ А/л}$ ,  $\tau = 20 \text{ минут}$ ,  $pH = 10$ .

Различное влияние изученных органических композиций объясняется их химическим составом. В состав очищающей жидкости ОЖ-1, входят этиловый спирт и ПАВ неионогенной природы ОП7. Известно, что неионогенные ПАВ подавляют процесс электрофлотации [2]. Этиловый спирт при адсорбции на гидроксидах меди и никеля придаёт поверхности гидрофильные свойства, что также негативно сказывается на флотационной активности. Поэтому ожидаемо, что с увеличением концентрации очищающей жидкости ОЖ-1 степень извлечения снизится. Последующая фильтрация говорит о том, что в области высоких концентраций может быть уменьшение размера частиц до размера менее 1 мкм.

Основой пенетранта ЛЖ-6А является гидрофобный компонент дитолилметан в гидрофильном бутиловом спирте, которые по всей видимости плохо адсорбируются на поверхности гидроксидов металлов, и практически не оказывают влияния на процесс электрофлотации.

Входящие в состав растворителя Р-5 – бутилацетат и ацетон являются гидрофильными компонентами, толуол – гидрофобным. При концентрации 1 мг/л происходит подавление процесса извлечения, в то же время с ростом концентрации процесс электрофлотации улучшается и при концентрации растворителя 10 мг/л достигает высокой степени извлечения. Последующая фильтрация с увеличением концентрации так же улучшается.

В присутствии лака ФЛ-5111 подавление процесса электрофлотации при концентрации 1 мг/л объясняется входящим в его состав этиловым спиртом, негативное влияние которого на процесс

электрофлотации описаны выше. При увеличении концентрации лака гидрофобная фенолоформальдегидная смола входящая в его состав начинает работать в качестве связующего компонента, улучшая процесс электрофлотации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.*

#### Список литературы

1. Колесников В. А., Губин А. Ф., Колесникова О. Ю., Перфильева А. В. Повышение эффективности электрофлотационной очистки сточных вод производства печатных плат от ионов меди в присутствии комплексообразователей поверхностно-активных веществ и флокулянтов. // Журнал прикладной химии. 2017. Т.90. №5. С.598-603.
2. Increasing the efficiency of the electroflotation recovery of finely dispersed carbon material in the presence of surfactants from liquid technogenic waste / V. A. Kolesnikov, A. V. Desyatov, A. D. Milyutina, A. V. Kolesnikov and // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. — 2018. — Vol. 52, no. 1. — P. 67–73.
3. Аунг Пьяе, Хейн Тху Аунг, Колесников А.В., Колесников В.А. Повышение эффективности электрофлотационного процесса совместного извлечения ионов Cu и Zn в составе многокомпонентных систем. // МКХТ-2017-UCChT . — 23с .

УДК 661.183.2

Давыдкова Т.В., Милютин А.Д., Колесников А.В.

## ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО РАДИУСА И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЧАСТИЦ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Давыдкова Татьяна Валерьевна, магистр 2 курса факультета Инженерной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Милютин Алена Дмитриевна, к.т.н., ведущий инженер кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Колесников Артем Владимирович, к.т.н., старший научный сотрудник технопарка «Экохимбизнес-2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская пл., д. 9, Москва, e-mail: tdavydkova@muctr.ru

*В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований по сорбционному извлечению ионов металлов ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) из водных растворов на активированном угле марки «ОУ-Б». Проведены исследования по влиянию гидродинамического радиуса  $R$ , и электрокинетического потенциала  $\zeta$ , на эффективность электрофлотационного извлечения ОУ-Б и УНЧ в присутствии ПАВ различной природы и без него.*

**Ключевые слова:** адсорбция, гидродинамический радиус, электрокинетический потенциал, активированные угли, поверхностно-активные вещества.

## EFFECT OF HYDRODYNAMIC RADIUS AND ELECTROKINETIC POTENTIAL ON THE EFFICIENCY OF THE EXTRACT OF PARTICLES OF ACTIVATED CARBON FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Davydkova T.V., Milyutina A.D., Kolesnikov A.V.

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

*This paper presents the results of experimental studies on the extraction of metals ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) from aqueous solutions with activated carbon «OU-B». Studies on the effect of hydrodynamic radius and electrical interaction on the electro-flotation process have been carried out.*

**Keywords:** adsorption, hydrodynamic radius, electrokinetic potential, activated carbons, surfactants

**Введение**

На промышленных объектах в технологических процессах получения композиционных материалов, при нанесении лакокрасочных покрытий, обработке поверхности металлов и сплавов, а также в микроэлектронике используются многие органические вещества, токсичность которых очень высока. Сточные воды таких производств могут содержать эмульсии, ионы тяжелых металлов.

Высокодисперсные углеродные материалы также токсичны. Благодаря своим малым размерам и физико-химическим свойствам они являются опасными веществами для окружающей природной среды, они с легкостью могут проникать в живые организмы и причинять им непоправимый ущерб.

На сегодняшний день для получения углеродных материалов широко используются катализаторы на основе Co, Mo, Ni и др. металлов, примеси которых попадают в сточные воды в процессах активации, травления, промывки. При использовании углеродных материалов применяются водные растворы, содержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ), часть которых также попадает в сточные воды. В конечном итоге это приводит к

образованию жидких техногенных отходов сложного состава.

Для очистки сточных вод от органических загрязнителей используют активированные угли в виде порошков, которые вводятся в водный раствор, где происходит адсорбция органических загрязнений. Эффективность данного процесса выше чем при адсорбции в стационарном слое на фильтрах. В виду малого размера частиц порошкообразных углей (1-15 мкм) их извлечение с использованием классических методов (седиментация, флотация и фильтрация) малоэффективно. Эффективного извлечения частиц с размером от 1 до 30 мкм можно достичь, используя электрофлотационный метод [1-3].

**Экспериментальная часть**

В экспериментах использовали 3 типа ПАВ различной природы: 1) Анионный ПАВ – NaDDS (додецилсульфат натрия); 2) Катионный ПАВ – Катинол (алкилдиметил (2-гидроксиэтил) аммоний хлорид); 3) Неионогенный ПАВ – «Triton X-100» (ТХ-100,  $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_9$ ).

Для приготовления стандартных концентрированных растворов солей металлов и

фоновых электролитов использовались реактивы марок «ч», «хч» и «чда».

Текстурные характеристики образцов ОУ-Б рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К. Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) образцов рассчитывали методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), объем микропор ( $V_{микро}$ ) – по уравнению Дубинина-Радушкевича (ДБ). Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор  $V_{\Sigma}$  определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,95, средний диаметр мезопор ( $D_{мезо}$ ) – методом Баррета-Джойнера-Халеды (БДХ) по десорбционной ветви изотермы. Результаты представлены в таблице 1 и на рисунке 1. Микрофотографии поверхности высокодисперсных углеродных материалов были получены на сканирующем электронном микроскопе.

Измерение дзета-потенциала ( $\zeta$ -потенциал) основано на измерении электрофоретической подвижности частиц в жидкости под действием приложенного электрического поля в соответствии с уравнением Генри. Измерение электрофоретической подвижности частиц основано на определении скорости движения частиц методом Доплера.

Измерение размера частиц основано на использовании метода динамического светорассеяния DLS (Dynamic Light Scattering) или, иначе, фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС), при котором, измеряется интенсивность рассеянного частицами образца света и строится корреляционная кривая изменения интенсивности света за определенные возрастающие временные интервалы.

В процессе измерения размера частиц луч света, испускаемый лазером, проходит через аттенуатор и попадает в кювету с образцом. Рассеянный частицами образца свет регистрируется детектором. Затем электрический сигнал детектора, пропорциональный интенсивности света, обрабатывается коррелятором по математическим алгоритмам, заложенным в программном обеспечении, и вычисленный результат в виде соответствующих параметров размеров частиц отображается на экране компьютера.

Лабораторные исследования сорбции ионов металлов из растворов их солей на ОУ-Б проводили в динамическом режиме. Определение концентрации ионов металлов в растворах проводилось методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Определение количественного содержания частиц высокодисперсных углеродных материалов (ВДУМ) проводилось по адаптированной методике спектрофотометрического анализа.

Таблица 1. Основные характеристики пористой структуры активированного угля ОУ-Б.

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{мезо}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{микро}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{ме}$ , нм
ОУ-Б	825	0,654	0,293	0,408	4,0

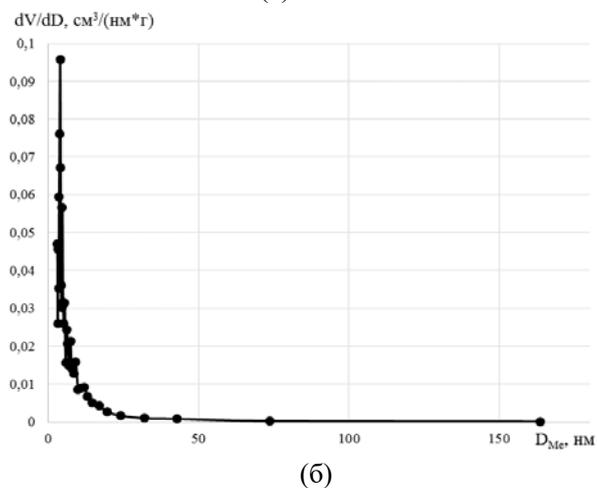
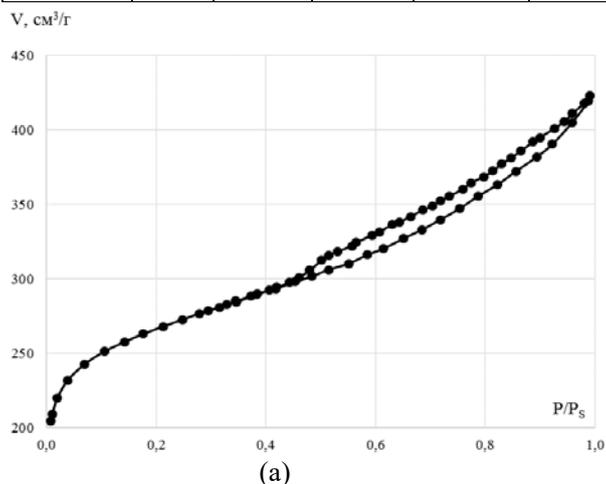


Рис. 1. Изотерма сорбции азота при 77 К на активированном угле ОУ-Б (а), распределение пор по размерам для активированном угле ОУ-Б (б).

Наличие гистерезиса на изотерме адсорбции-десорбции азота на активированном угле ОУ-Б (рис.1а) и дифференциальная кривая распределения пор по диаметру (рис. 1б) свидетельствуют о том, что ОУ-Б обладают развитой мезопористой структурой с широким распределением пор по размеру. Средний диаметр мезопор составляет порядка 4 нм.

На рисунке 2 представлены микрофотографии частиц ОУ-Б в водном растворе электролита  $Na_2SO_4$  в присутствии ПАВ различной природы.

По представленным фотографиям видно, что лучшее укрупнение частиц достигается в растворе катионного ПАВ Катинол. Тогда как в анионном NaDDS и неионогенном Triton X-100 размер частиц не изменяется.

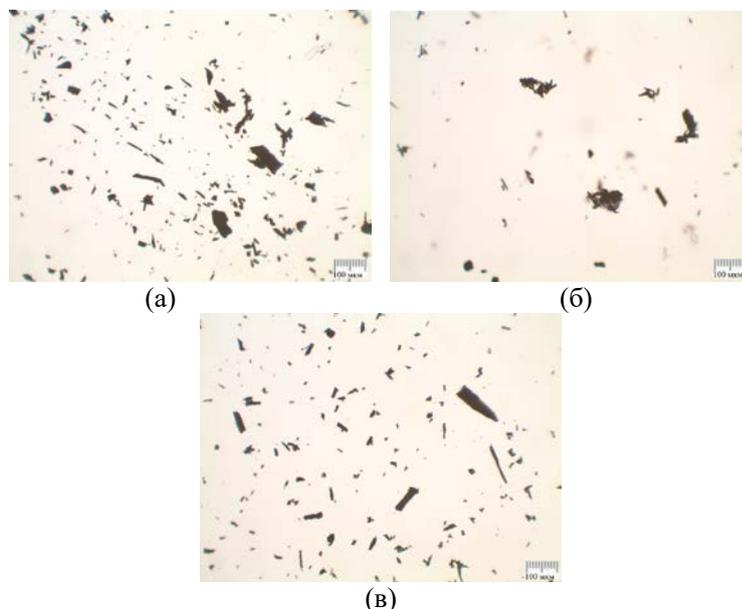


Рис. 2. Микрофотография частиц ВДУМ в водном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в присутствии анионного ПАВ NaDDS (а), катионного ПАВ Катинол (б), неионогенного ПАВ TX-100 (в).

Условия эксперимента:  $C(\text{ОУ-Б}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NaNO}_3) = 10^{-3} \text{ М}$ .

Были проведены исследования по сорбционному извлечению ионов металлов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) из водных растворов на активированном угле марки «ОУ-Б» (таблица 2).

Таблица 2. Влияние начальной концентрации ионов металлов на их сорбционное извлечение из водных растворов на частицах ОУ-Б.

$C(\text{Me}^{n+})$ , мг/л	$\Gamma$ , мг/г					
	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$
10	2	1	4	1	3	4
100	10	4	22	8	10	14

Условия эксперимента:  $C(\text{ОУ-Б}) = 100 \text{ мг}$ ;  $\text{pH } 4,0$ ;  $\tau = 30 \text{ мин}$ .

На основе экспериментальных данных (табл. 2), установлено, что активированный уголь ОУ-Б эффективно извлекает ионы таких металлов как  $\text{Ni}^{2+}$  (22 мг/г),  $\text{Fe}^{3+}$  (14 мг/г),  $\text{Fe}^{2+}$  (10 мг/г) и  $\text{Zn}^{2+}$  (10 мг/г) при их начальной концентрации 100 мг/л.

Влияние гидродинамического радиуса  $R$ , нм и электрокинетического потенциала  $\zeta$ , мВ на эффективность электрофлотационного извлечения ОУ-Б и УНЧ (табл. 3) в присутствии ПАВ различной природы и без него.

Таблица 3. Влияние природы ПАВ на степень извлечения, электрокинетический потенциал и средний гидродинамический радиус частиц ОУ-Б в водных растворах.

Суспензии	аПАВ	кПАВ	нПАВ
$\alpha$ , %	2	52	4
$\zeta$ , мВ	-23	-6	-13
$R$ , мкм	7	37	5

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

По результатам таблицы 3 видно, что средний гидродинамический радиус частиц ОУ-Б варьируется в диапазоне 810-890 нм. При этом видна закономерность, что чем меньше размер частицы, тем больше значение электрокинетического потенциала, и, следовательно, процесс электрофлотации протекает эффективнее. Максимальная степень извлечения ОУ-Б 52% достигается в водном растворе с катионным ПАВ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEF157417X0169.*

### Список литературы

1. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 305 с.
2. Нистратов А.В., Клушин В.Н., Мухин В.М., Колесников А.В., Беккерова Ю.В. Особенности доочистки сточных вод гальванических производств от дизельного топлива современными активными углями // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 1. С. 96-103.
3. Иванец М.Г., Гриншпан Д.Д., Цыганкова Н.Г., Невар Т.Н., Макаревич С.Е. Очистка сточных вод различного состава модифицированными угольными сорбентами // Весці нацыянальнай акадэміі навук беларусі. 2011. № 3. С. 70-75.

УДК 541.18

Дедов Н.А., Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н.

## КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ КАЛЬЦИЯ В ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ С АЛЮМИНИЕМ И ЦИНКОМ

Дедов Никита Александрович, студент 3 курса химико-технологического факультета;

Журавлев Владимир Иванович, к.х.н., доцент, декан химико-технологического факультета

e-mail: VZhuravlev@nirhtu.ru;

Жиркова Юлия Николаевна, старший преподаватель кафедры «Технология неорганических, керимических, электрохимических производств»

Новомосковский институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет

им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия

301665 Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8.

*Исследования коэффициентов активности кальция в жидких и твердых фазах сплавов с алюминием и цинком, представляет как теоретический, так и практический интерес. Жидкие алюминиевые и цинковые катоды применяются при получении сплавов с кальцием электролизом расплавленных солевых электролитов. По результатам измерений потенциалов двух фазных сплавов кальций-алюминий и кальций-цинк при температурах 942-973 К рассчитаны деполаризации сплавообразования, активности, а также коэффициенты активности кальция в жидких и твердых сплавах. Показана зависимость коэффициентов активности кальция от природы сплава, температуры, концентрации, фазового состояния.*

**Ключевые слова:** кальций, алюминий, цинка, сплав, интерметаллическое соединение, потенциал, коэффициент активности.

## THE ACTIVITY COEFFICIENTS OF CALCIUM IN LIQUID AND SOLID ALLOYS WITH ALUMINUM AND ZINC

Dedov N.A., Zhuravlev V.I., Zhirkova Yu.N.

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

*Studies of the coefficients of calcium activity in the liquid and solid phases of alloys with aluminum and zinc are of both theoretical and practical interest. Liquid aluminum and zinc cathodes are used in the preparation of alloys with calcium by electrolysis of molten salt electrolytes. According to the results of measurements of the potentials of two phase alloys, calcium-aluminum and calcium-zinc at temperatures of 942-973 K, depolarisations of alloy formation, activity, and also calcium activity coefficients in liquid and solid alloys were calculated. The dependence of calcium activity on the nature of the alloy, temperature, concentration, phase state is shown.*

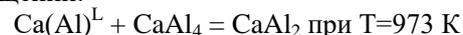
**Keywords:** calcium, aluminum, zinc, alloy, intermetallic compound, potential, activity coefficient.

Кальций и его сплавы с алюминием и цинком имеют практическое применение в различных областях современной техники [1,2]. Такие сплавы получают электролизом хлоридных кальций содержащих расплавов с жидкометаллическими (Мl) алюминиевыми (цинковыми) катодами. Кальций, как и другие щелочноземельные металлы (щзм), при температурах выше температуры плавления для Мl при выделении в жидкие катоды образует последовательно жидкие, двухфазные, твердые сплавы. В системах Al-Ca и Zn-Ca твердые сплавы представлены интерметаллическими соединениями (ИМС), общего состава  $CaMl_v$ -  $CaAl_4$ ,  $CaAl_2$ ,  $CaZn_{13}$ ,  $CaZn_{11}$  [1]. Экспериментальные и прогнозируемые величины коэффициентов активности щзм в разбавленных (до 3-5 моль.%) сплавах, имеющие постоянные значения (при T-const) приведены в [3].

При температурах электролиза кальцийсодержащих хлоридных расплавах (выше 933 К), растворимость кальция в жидких металлах

( $x_{Ca}^L$ ) превышает 5 моль.% во всех сплавах, кроме цинковых [1-4]. Данных о коэффициенте активности кальция в насыщенных сплавах  $Ca(Al)^L$ ,  $\gamma_{Ca}^L$  и ИМС  $CaAl_4$ ,  $CaAl_2$ , а также  $CaZn_{13}$ ,  $CaZn_{11}$  – ( $\gamma_{Ca}^s$ ) в литературе не приводятся. В тоже время данные  $\gamma_{Ca}^L$  и  $\gamma_{Ca}^s$  в насыщенных двухфазных сплавах являются основой для оценки деполаризации сплавообразования при электролитическом выделении кальция в такие сплавы.

Наибольший интерес представляют системы Al-Ca и Zn-Ca при температурах перетектических превращений:



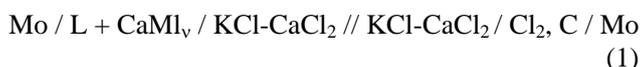
и



При указанных температурах в равновесии с насыщенной жидкой фазой (L) находится инконгруэнтные ИМС (I) –  $CaAl_4$  или  $CaZn_{13}$ , а также конгруэнтно плавящееся ИМС (II) -  $CaAl_2$  или  $CaZn_{11}$ , Активность кальция в трех равновесных

фазах при температурах перекритических превращений одинакова. Наиболее надежным методом определения активности металла в сплавах является метод, основанный на оценке деполяризации сплавообразования – метод электродвижущих сил (ЭДС) [5].

Для измерения равновесных потенциалов двухфазных сплавов L + CaM<sub>v</sub> при заданных температурах ( $E_{Ca^{2+}/Ca(M)}^p$ ) использовали нормально разомкнутую гальваническую цепь вида:



В качестве электролита использовали расплав солей состава KCl – 26 мол. % CaCl<sub>2</sub> с известными значениями в нем равновесного потенциала кальция,  $E_{Ca^{2+}/Ca}^p$ , при температурах 942-973 К [2].

Методики подготовки солевого расплава, электродных материалов, создания защитной атмосферы аргона в измерительной ячейке, контроля температуры ( $\pm 2$  К) и измерений потенциалов ( $\pm 1$  мВ) подробно описана в [6]. Двухфазные сплавы для последующих измерений получали в измерительной ячейке на малых (0,7 г) навесках катодных металлов при  $i_k=0,078$  А/см<sup>2</sup> при 973 К. Расход хлорида кальция на электролиз учитывался при подготовке расплава. Поскольку калий не растворяется в

жидком алюминии, а в цинк выделяется минимально, считаем сплавы двухкомпонентными. Потенциалы двухфазных сплавов воспроизводились в трех параллельных измерениях с точностью  $\pm (1-2)$  мВ.

Алгоритм расчета коэффициентов активности  $\gamma_{Ca}$  в сплавах на основании измерений их потенциалов в цепи вида (1) и данных о  $E_{Ca^{2+}/Ca}^p$  при заданных температурах, описан в работа [5]. Необходимые сведения о величинах растворимости кальция в жидких алюминии и цинке получены из данных строения диаграммы состояния Ca-Al [1,7] и усредненных данных о  $X_{Ca}^L$  в жидком цинке [2,4].

Потенциалы двухфазных сплавов Ca(Al) и Ca(Zn) при заданной температуре определяются активностью кальция в насыщающей фазе, равновесной с одной или двумя (при температуре перетектики) твердыми фазами ИМС. Содержание кальция в ИМС (I) или (II) ( $X_{Ca}^s$ ) рассчитывали из их стехиометрического состава.

Результаты измерений потенциалов двухфазных сплавов кальция, рассчитанной деполяризации образования насыщенных сплавов,  $\Delta E_{деп.}$ , состав насыщенных ( $X_{Ca}^L$ ) сплавов и равновесных ИМС (I) и (II) ( $X_{Ca}^s$ ) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Данные измерений потенциалов сплавов в гальванической цепи (1) и содержание кальция в разных фазах

Сплав Ca(MI)	Температура Т, К	$-E_{Ca^{2+}/Ca(MI)}^f$ В	$\Delta E_{деп.}$ В	$X_{Ca}^L$ в Ca(MI), мол. дол.	$X_{Ca}^s$ в ИМС (I), мол. дол.	$X_{Ca}^s$ в ИМС (II), мол. дол.
Ca(Al)	973	3,067	0,424	0,097	0,20	0,33
Ca(Al)	953	3,066	0,434	0,086	0,20	-
Ca(Zn)	973	2,966	0,525	0,056*	-	0,0833
Ca(Zn)	942	2,955	0,551	0,035*	0,0714	0,0833

Значения коэффициентов активности кальция в разных фазах двухфазных сплавов L+ИМС(I), ИМС(2), в том числе при температурах перекритических превращений, рассчитывали на основе известных соотношений для измерения парциальной молярной энергии Гиббса кальция ( $\overline{\Delta G}_{Ca}^{обр}$ ) при образовании им насыщенных сплавов.

$$\overline{\Delta G}_{Ca}^{обр} = -\Delta E_{деп.} \cdot nF = RT \ln x_{Ca}^L \cdot \gamma_{Ca}^L$$

$$x_{Ca}^L \cdot \gamma_{Ca}^L = x_{Ca}^s \cdot \gamma_{Ca}^s (I) = x_{Ca}^s \cdot \gamma_{Ca}^s (II)$$

Результаты расчета  $\gamma_{Ca}$  в сплавах разных составов в том числе разбавленных ( $\overline{\gamma}_{Ca}$ ) приведены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 видно, что коэффициенты активности кальция в жидкой гомогенной фазе как в разбавленном ( $\overline{\gamma}_{Ca}^p$ ), так и в насыщенном состоянии ( $\overline{\gamma}_{Ca}^s$ ) увеличиваются с ростом температуры. То же наблюдается и в твердых фазах.

Таблица 2. Коэффициенты активности кальция ( $\gamma_{Ca}$ ) в жидких (L) и твердых (S) фазах сплавов с алюминием и цинком

Сплав Ca(MI)	Температура Т,К	Коэффициенты активности кальция			
		$\overline{\gamma}_{Ca}$ разбав. сплавы	$\gamma_{Ca}^L$ насыщ. сплавы	$\gamma_{Ca}^s$ ИМС, (I)	$\gamma_{Ca}^s$ ИМС, (II)
Ca(Al)	973	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$
Ca(Al)	953	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	-
Ca(Zn)	973	$6.6 \cdot 10^{-5}$	$6.7 \cdot 10^{-5}$	-	$4.5 \cdot 10^{-5}$
Ca(Zn)	942	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$

На сплавах Ca(Al) видно, что при концентрациях больше 5 моль.%  $\gamma_{Ca}^L > \bar{\gamma}_{Ca}$ . В твердых фазах, при 973 К и 942 К видно, что  $\gamma_{Ca}^S$  уменьшается в конгруэнтных ИМС (II) по сравнению с ИМС (I), что согласуется со строением диаграмм состояния и свидетельствует об упрочнении ионнометаллической связи в ИМС.

Методом ЭДС определены коэффициенты активности кальция в насыщенных жидких сплавах с алюминием и цинком, а также в равновесных интерметаллических соединениях  $CaAl_4$ ,  $CaAl_2$ , и  $CaZn_{13}$ ,  $CaZn_{11}$ . Установлено, что значения коэффициентов активности кальция в сплавах возрастают при переходе от системы Ca-Zn к Ca-Al. Показано, что взаимодействие Ca-MI больше выражено в конгруэнтных ИМС.

#### Список литературы

1. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. М.: Металлургия. - 1984. - 248 с.
2. Волкович А.В., Журавлев В.И., Трофилов И.С. Термодинамика сплавов щелочноземельных металлов / ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал), Новомосковск. - 2015. - 208 с.
3. Журавлев В.И., Волкович А.В. Закономерности изменений парциальных термодинамических характеристик кальция, стронция, бария в жидких сплавах // Изв. ТулГУ. - 2014. - Вып. 1.- Ч. 2.- С. 171-181.
4. Волкович А.В., Кривопушкин Н.Ф. термодинамические характеристики сплавов // Изв. АН СССР: Металлы. - 1978. - № 4. - С. 85-88.
5. Волкович А.В., Журавлев В.И. Николаев В.В. и др. Коэффициенты активности кальция в жидких сплавах с алюминием и свинцом // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. - 2009. - Т. 52. - Вып. 6. - С. 5-8.
6. Журавлев В.И., Волкович А.В., Трофимов И.С. Оценка коэффициентов диффузии щелочноземельных металлов в жидких сплавах по данным катодных хронопотенциометрии // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. - 2009. - Вып.6 - С. 105-109.
7. Kevorkov D., Schmid-Fetzer. Pisch A. et al. The Al-Ca system. Part 2<sup>^</sup> Calorimetric measurement // Z. Metallkund. - 2001. - V. 92. - № 8. - S. 953-958.
8. Юдин В.С., Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н. Коэффициенты диффузии ионов кальция в смешанных расплавах хлоридов калия и натрия, содержащих анионы фтора и кислорода // Успехи в химии и химической технологии. - 2018. -Т. 32. - № 3 (199). - С. 69-71.

УДК 544.6:546.723:553.682:66.087.4

Иншакова К.А., Харитонов Ю. В., Бродский В.А., Малькова Ю.О.

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (III) ИЗ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО РАСТВОРА СУЛЬФАТА МАГНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ****Иншакова Ксения Александровна**, аспирант кафедры ТНВиЭП, e-mail: inshakova@muctr.ru;**Харитонов Юлиа Валерьевна**, студентка 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;**Бродский Владимир Александрович**, старший научный сотрудник, к.х.н.;**Малькова Юлиа Олеговна**, ведущий инженер кафедры ТНВиЭП

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Проведено изучение процесса электрофлотационного извлечения ионов железа (III) из высококонцентрированного раствора сульфата магния, а также изучено влияние флокулянтов и ПАВ на процесс электрофлотации. Исследованы методы окисления железа (II) в железо (III). Получены зависимости степени извлечения малорастворимых соединений железа (III) от времени проведения электрофлотационного процесса в присутствии добавок различной природы.*

**Ключевые слова:** сульфат магния, гидроксид железа (III), электрофлотация, озонирование, эффективность, флокулянт, дисперсная фаза.

**EXTRACTION LOW-SOLUBILITY IRON (III) COMPOUNDS FROM A HIGH CONCENTRATED MAGNESIUM SULPHATE SOLUTION BY ELECTROFLOTATION**

Inshakova K.A., Kharitona Y.V., Brodskiy V.A., Malkova Y.O.

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

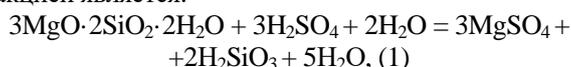
*The process of electroflotation extraction of iron (III) ions from a highly concentrated solution of magnesium sulfate was studied, and the effect of flocculants and surfactants on the process of electroflotation was studied. Methods for the oxidation of iron (II) to iron (III) have been investigated. The dependences of the degree of extraction of poorly soluble iron (III) compounds on the time of the electroflotation process in the presence of additives of different nature are obtained.*

**Keywords:** magnesium sulfate, iron (III) hydroxide, electroflotation, filtration, efficiency, flocculant, aqueous solutions, dispersed phase.

Сульфат магния востребован во многих сферах деятельности, таких как медицина, аграрная, целлюлозно-бумажная и текстильная промышленности, а также используется для приготовления огнестойких составов и синтетических моющих средств [1,2].

При производстве магниевых удобрений используют переработку серпентинитомagnesита (СМН) Халиловского месторождения. Одним из востребованных направлений переработки СМН Халиловского месторождения является получение из него сульфата магния, являющегося ценным магниевым удобрением, а также используемого в качестве сырьевого компонента для получения различных композиций и других соединений магния. Рассмотрен метод переработки СМН Халиловского месторождения, базирующийся на его сернокислотном вскрытии, с целью получения сульфата магния в качестве товарного продукта [3,4,5].

При разложении СМН серной кислотой основной реакцией является:



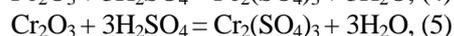
при протекании которой образуется сульфат магния и кремниевая кислота.

Сульфат магния образуется и при разложении magnesита [4]:



Другие компоненты серпентинитомagnesита (СМН) при обработке серной кислотой дают

водорастворимые сульфаты, получение которых можно представить по следующим упрощённым реакциям:



Переходя в жидкую фазу, они загрязняют раствор сульфата магния и затрудняют получение качественного продукта. Основным загрязняющим компонентом является примесь железа, которая в виде сульфатов железа (II) и (III), переходит в маточный раствор, загрязняя кристаллы сульфата магния. Промывка кристаллов ограниченным количеством воды не гарантирует удаления железа, но приведёт к снижению выхода магния в целевой продукт. Если осуществлять возврат в голову процесса маточного раствора с содержанием железа, то данное действие приведёт к повышению концентрации этой примеси в кристаллах сульфата магния [4,5].

Процесс извлечение ионов железа (II) электрофлотационным методом требует корректировки pH до высоких значений [6], но для данной солевой системы это недопустимо, так как добавление реагентов загрязнит целевой продукт. В связи с этим решено изучить методы окисления железа (II) в железо (III), а затем извлекать малорастворимые соединения железа (III) электрофлотационным методом. Исследования проводились на модельных растворах сульфата магния с концентрацией 100 г/л и

содержанием ионов железа (II) – 50 мг/л. Были рассмотрены такие методы, как озонирование, электролиз с нерастворимым анодом и электрофлотация. На основе экспериментальных данных получены зависимости изменения потенциала солевых систем от времени проведения озонирования/электролиза/электрофлотации (рисунок 1).

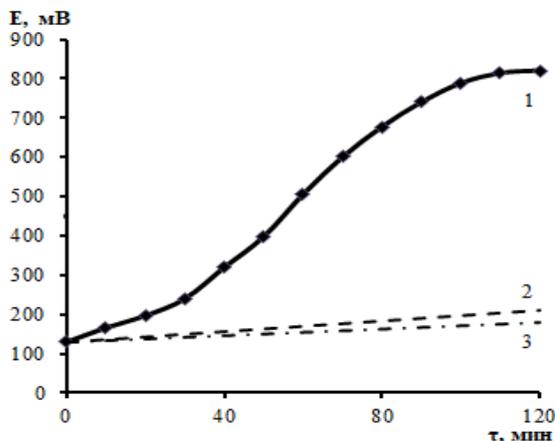


Рисунок 1 – Зависимость изменения потенциала от времени в процессе озонирования высококонцентрированного раствора сульфата магния с содержанием железа (II): 1 – озонирование, 2 – электролиз, 3 – электрофлотация

Как видно на рисунке 1, из исследованных методов окисления железа (II) в железо (III) является озонирование. В течение 120 минут потенциал плавно возрастает, и уже через 100 минут потенциал начинает выравниваться, что свидетельствует о переходе железа (II) в железо (III).

На рисунке 2 представлены результаты изменения концентраций ионов железа (II) и железа (III) в процессе озонирования высококонцентрированного раствора сульфата магния.

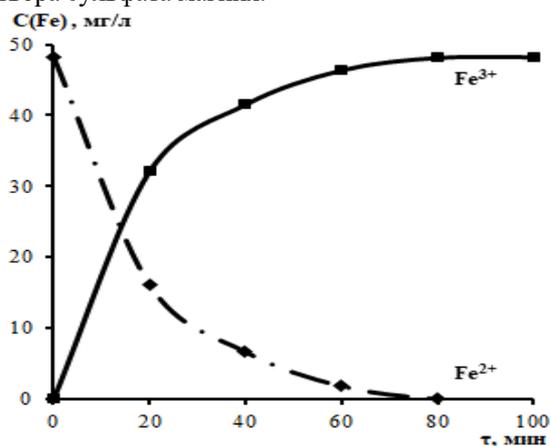


Рисунок 2 – Зависимость концентрации железа (II) и железа (III) от времени проведения процесса озонирования высококонцентрированного раствора сульфата магния

Проведено изучение электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа (III) из высококонцентрированного раствора сульфата магния и влияния флокулянтов и ПАВ на процесс электрофлотации. Условия эксперимента:  $C(\text{MgSO}_4) = 100$  г/л,  $C(\text{Fe}^{3+}) = 50$  мг/л,  $C(\text{ПАВ, флок.}) = 5$  мг/л,  $i_v = 0,5$  А/л,  $\text{pH} = 4,2$ .

При проведении процесса электрофлотации в высококонцентрированном растворе сульфата магния

без добавок степень извлечения достигает 60% на пятой минуте проведения процесса, затем начинает снижаться. Введение катионного, анионного и неионогенного ПАВ отрицательно повлияло на процесс, степень извлечения малорастворимого соединения железа не достигла 60 %, что было характерно для проведения процесса без добавок. При добавлении в раствор сульфата магния амфотерного ПАВ степень извлечения составляет 99%.

В электрофлотационном процессе извлечения малорастворимых соединений железа (III) в присутствии катионного, анионного и неионогенного флокулянтов наблюдается тенденция достижения максимума на пятой минуте проведения процесса. Применение рассмотренных флокулянтов нельзя считать эффективным, так как после пяти минут электрофлотации степень извлечения железа (III) начинает снижаться, что связано с образованием слишком больших частиц, вес которых больше, чем подъёмная сила газовых пузырьков, что приводит к оседанию всплывших частиц и повторному загрязнению солевой системы сульфата магния.

При добавлении анионного и неионогенного флокулянтов, степени извлечения железа (III) к пятой минуте составляют 74% и 79% соответственно. Наибольший результат среди флокулянтов показал катионный флокулянт, степень извлечения составляет 90%.

Выявлено, что эффективным методом для окисления железа (II) в железо (III) в высококонцентрированном растворе сульфата магния является озонирование. При интенсификации процесса электрофлотации высококонцентрированного раствора сульфата магния с содержанием малорастворимых соединений железа (III) установлено, что для увеличения степени извлечения оптимальными добавками являются амфотерный ПАВ (БетаПАВ А1214.30) и катионный флокулянт (Praestol 854).

#### Список литературы

1. Средство, обладающее психостимулирующим действием: пат. 2438677 Рос. Федерация. № 2010126799/15, заявл. 30.06.10; опубл. 10.01.12.
2. Байкин Ю. Л., Каренгина Л. Б., Байкенова Ю. Г. Эффективность использования магнезита в качестве магниевое и известкового удобрения // Аграрное образование и наука. 2013. № 3. С. 2.
3. Ткачев К. В., Плышевский Ю. С. Технология неорганических соединений бора. Л.: Химия, 1983. 208 с.
4. Широян Д. С., Громова И. В., Эльжиркаев Р. А. Изучение возможности переработки серпентинито-магнезитового сырья Халиловского месторождения на сульфат магния // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 5 (154). С. 122-125.
5. ТУ 5716-001-23860774-2009. Серпентинитомагнезит Халиловского месторождения. г. Новотроицк. 2009. 8 с.
6. Гайдукова А. М. и др. Способы интенсификации окислительно-восстановительных реакций в процессах удаления ионов железа (II) из водных растворов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2013. – Т. 21. – № 4. – С. 47-53.

УДК 543.552:612.111

Колесникова А.И., Царькова Т.Г., Евсеев А.К., Горончаровская И.В., Шабанов А.К.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМИРУЕМОСТИ МЕМБРАНЫ ЭРИТРОЦИТОВ ПРИ ИХ ХРАНЕНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**Колесникова Анна Ивановна**, лаборант-исследователь отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3; магистр 2 года факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20. e-mail: [kolesniikovanna@mail.ru](mailto:kolesniikovanna@mail.ru)

**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 Сухаревская площадь, дом 3

**Горончаровская Ирина Владимировна**, к.х.н., научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская 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 Сухаревская площадь, дом 3

*Исследовано изменение деформируемости мембраны эритроцитов при их хранении в течение 42 дней с помощью электрохимической методики, основанной на анализе изменения морфологии эритроцитов на поверхности оптически прозрачного ITO электрода в режиме реального времени. Показано, что в процессе хранения снижается степень изменения морфологии эритроцитов при электрохимическом воздействии, что может быть использовано для разработки методов оценки состояния эритроцитарной массы.*

**Ключевые слова:** оптически прозрачный электрод, ITO, мембрана эритроцита, деформируемость

## STUDY OF THE RED BLOOD CELLS MEMBRANE DEFORMABILITY DURING STORAGE BY ELECTROCHEMICAL METHOD

Kolesnikova A.I.<sup>1,2</sup>, Tsarkova T.G.<sup>2</sup>, Evseev A.K.<sup>1</sup>, Goroncharovskaya I.V.<sup>1</sup>, Shabanov A.K.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>N.V. Sklifosovsky Research Institute of Emergency Medicine, Moscow, Russia

<sup>2</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The change in the deformability of the red blood cells membrane during their storage for 42 days was studied using an electrochemical method based on the analysis of the change in the morphology of red blood cells on the optically transparent ITO electrode in real time. It is shown that during storage, the degree of change in the erythrocyte morphology during electrochemical exposure decreases, which can be used to develop methods for quality assessing of packed red blood cells.*

**Keywords:** optically transparent electrode, ITO, red blood cell membrane, deformability

### Введение

Одним из важнейших свойств эритроцита, обеспечивающего газотранспортную функцию, является его способность к деформации, которая обеспечивается за счет взаимодействия белков мембраны (гликофорины, белок полосы 3) и цитоплазмы (спектрин, анкирин) [1].

В настоящее время известно несколько способов измерения деформируемости эритроцитов, среди которых можно выделить прямые и непрямые методы. К прямым методам измерения деформируемости эритроцитов можно отнести растягивание эритроцитов лазерным пинцетом (метод оптического пинцета), видеосъемку эритроцитов, деформированных в сдвиговом потоке силами вязкого трения (реоскопия), метод атомно-силовой микроскопии и метод лазерной дифрактометрии (эктацитометрии). Среди косвенных методов можно выделить втягивание

эритроцитов в микропипетку (микроаспираторный метод), пропускание суспензии эритроцитов сквозь искусственный капилляр малого диаметра или продавливание заданного объема суспензии через микропористый фильтр [2,3].

На основании полученных нами ранее данных по влиянию потенциала оптически прозрачного электрода на морфологию эритроцитов [4], было предположено, что данная методика может быть использована для оценки изменения деформируемости мембраны эритроцитов.

Целью данной работы является исследование изменения деформируемости мембран эритроцитов в процессе их хранения с помощью электрохимической методики.

### Материалы и методы

Объектом исследования была эритроцитарная масса 5 практически здоровых доноров от 27 до 35 лет. Образцы хранили при температуре +4 °С,

исследование эритроцитарной массы проводили на 1, 5, 7, 14, 21, 28, 35, 42 сутки хранения. Перед каждым исследованием эритроцитарную массу трижды отмывали физиологическим раствором, каждый раз центрифугируя при 1500g в течение 10 минут. Анализ подвергалась суспензия, полученная введением 0,01 мл отмытых эритроцитов в 9,99 мл физиологического раствора.

Исследование суспензии проводили в потенциодинамическом режиме со скоростью 10 мВ/с в диапазоне потенциалов  $-0,5 \div +1,2$  В (х.с.э.) в трехэлектродной ячейке с рабочим ИТО электродом (Sigma-Aldrich, США) в составе специальной установки, обеспечивающей видеозапись изменения морфологии эритроцитов в режиме реального времени [5]. Деформируемость мембраны эритроцитов оценивали по разнице в морфологии при стационарном потенциале и потенциалах, соответствующих граничным точкам развертки, т.е.  $-0,5$  В и  $+1,2$  В.

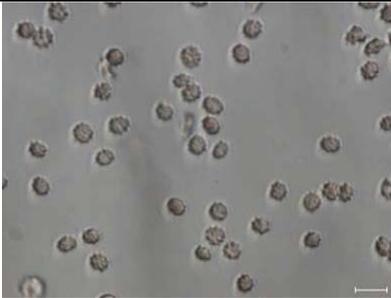
Дополнительно деформируемость эритроцитов оценивали фильтративным методом [6].

### Результаты и обсуждение

При исследовании образцов эритроцитарной массы было обнаружено, что по мере хранения эритроциты претерпевают морфологические изменения, выражающиеся в постепенном снижении содержания дискоцитов в исследуемой эритроцитарной массе и увеличении содержания эхиноцитов, а также появлении «теней» эритроцитов при длительных сроках хранения.

Наиболее важным с нашей точки зрения является обнаружение снижения способности эритроцитов к деформируемости с увеличением срока хранения. Так, на примере анализа морфологии эритроцитов при потенциале  $-0,5$  В (Табл. 1) было показано, что если на 1 сутки хранения практически все эритроциты (преимущественно дискоциты (не менее 90%)) переходят в сфероэхиноциты ( $\sim 99\%$ ), то к 42 суткам в исходном образце содержится  $\sim 15\%$  дискоцитов, а содержание сфероэхиноцитов при потенциале  $-0,5$  В не превышает 45%.

Таблица 1. Микрофотографии суспензий эритроцитов в различные сроки хранения (x600).

Сутки	$E_{\text{стац}}$ , мВ	$E = -500$ мВ
1		
24		
42		

Известно [7], что в процессе хранения эритроцитов снижается их электрофоретическая подвижность, при этом заметно сокращается содержание дискоцитов, при увеличении содержания других морфологических форм (эхиноцитов, сфероцитов, стоматоцитов). Данное

явление может быть связано с деградацией белков цитоскелета в том числе за счет окисления мембраны эритроцита при хранении, обусловленное процессами с участием активных форм кислорода [8]. Таким образом, можно предположить, что снижение деформируемостью мембраны

эритроцитов связано с изменением поверхностного заряда мембраны эритроцита.

При исследовании деформируемости эритроцитов фильтрационным методом в течение всего исследуемого периода хранения показатель деформируемости эритроцитов практически не изменялся (Рис. 1). Т.е. использования указанного метода в данном случае является малоэффективным, по сравнению с электрохимической методикой, которая оказывается более чувствительной.

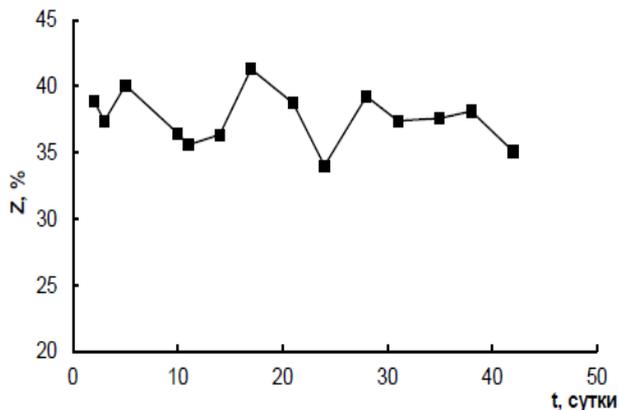


Рис. 1. График зависимости значений показателя деформируемости мембраны эритроцитов, рассчитанных по фильтрационному методу от суток хранения крови донора.

#### Заключение

Таким образом, было показано, что в процессе хранения эритроцитарной массы происходит изменение деформируемости мембраны эритроцитов, определяемой с помощью электрохимической методики. Используемая методика, основанная на анализе изменения морфологии эритроцитов на поверхности оптически прозрачного ИТО электрода в режиме реального времени, является более чувствительной по сравнению с фильтрационным методом. Более того, в качестве преимущества данной методики выделяется возможность оценки не только

деформируемости, но и морфологии отдельных клеток.

#### Список литературы

1. Семенович А.А., Переверзев В.А., Зинчук В.В., Короткевич Т.В. Физиология человека: учебное пособие. – Минск: Высшая школа, 2012. – 221 с.
2. Musielak M. Red blood cell-deformability measurement: review of techniques // Clin Hemorheol Microcirc. – 2009. – Vol. 42, N 1. – P. 47–64.
3. Kim J., Lee H.Y., Shin S. Advances in the measurement of red blood cell deformability: A brief review // J Cell Biotech. – 2015. – Vol. 1, N 1. – P. 63–79.
4. Tsivadze A.Yu., Khubutiya M.Sh., Goroncharovskaya I.V., Evseev A.K., Goldin Michael M., Borovkova N.V., Batishchev O.V., Goldin Mark M. Electron transport and morphological changes in the electrode/erythrocyte system // Mendeleev Communications. – 2017. – Vol. 27, N 2. – P. 183-185.
5. Цивадзе А.Ю., Хубутия М.Ш., Евсеев А.К., Горончаровская И.В., Боровкова Н.В., Шапиро А.И., Батищев О.В., Гольдин М.М. Электрохимическая активность и морфология эритроцитов человека на оптически прозрачном электроде // Доклады Академии наук. – 2017. – Т. 477, № 2. – С. 190-193.
6. Патент РФ №2000117531/14 от 03.07.2000 Закутский А.В., Радужкевич В.Л., Пастухова Л.Ю., Белошевский В.А. Способ оценки деформируемости эритроцитов // Патент России №2173461; опубл. 10.09.2001 Бюл. № 25.
7. Левин Г.Я., Сухарева Е.Г. Изменение электрокинетических свойств эритроцитов при их консервации // Гематология и трансфузиология. – 2015. – Т. 60, № 1. – С. 21-24.
8. D'Amici G.M., Rinalducci S., Zolla L. Proteomic analysis of RBC membrane protein degradation during blood storage // J Proteome Res. – 2007. – Vol. 6, N 8. – P. 3242-3255.

УДК 661.183.2; 66.087.4

Колесников В.А., Милютин А.Д., Вороненко И.А.

## ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОРОШКООБРАЗНОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ «ОУ-Б» ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ КОАГУЛЯНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

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

**Милютин Алёна Дмитриевна**, к.т.н., ведущий инженер кафедры ТНВ и ЭП.; [milyutina\\_alena\\_rhtu@mail.ru](mailto:milyutina_alena_rhtu@mail.ru);

**Вороненко Ирина Андреевна**, обучающийся кафедры ТНВ и ЭП.

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

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

*Экспериментально изучена возможность электрофлотационного извлечения порошкообразного активированного угля марки ОУ-Б. Показаны результаты электрофлотации угля ОУ-Б при различных значениях pH раствора. Установлены оптимальные условия для извлечения угля ОУ-Б в присутствии коагулянтов различной природы ( $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ), поверхностно-активных веществ (анионное, катионное и неионогенное).*

**Ключевые слова:** электрофлотация, поверхностно-активные вещества, активированный уголь, степень извлечения, коагулянт.

## ELECTROFLOTATION EXTRACTION OF POWDERED ACTIVATED CARBON "OU-B" FROM AQUEOUS SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF COAGULANTS OF DIFFERENT NATURE

Kolesnikov V.A., Milyutina A.D., Voronenko I.A.

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

*We experimentally examined the electroflotation extraction possibility of powdered activated carbon of the brand «OU-B». The electroflotation results of coal OU-B at various pH of the solution was shown. The optimal conditions for the extraction of coal OU-B in the presence of different types coagulants ( $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ), surfactants (anionic, cationic and nonionic) was determined.*

**Keywords:** electroflotation, surfactant, activated carbon, the degree of extraction, coagulant.

В настоящее время неуклонно возрастает применение активированного (активного) угля. Это связано с развитием промышленного производства продукта в 20-21 вв. Уже на протяжении большого периода времени активный уголь используется во многих процессах химической технологии. Кроме того, очистка сточных вод и отходящих газов основана главным образом на адсорбционной способности активного угля. Также уголь позволяет достигать постоянно меняющиеся требования к чистоте питьевой воды. Улучшение качества продукта непосредственно связано с усовершенствованием способов его производства: в значительной степени этому способствует успешное развитие современной адсорбционной техники.

Для очистки сточных вод промышленных производств от органических и неорганических загрязнителей в качестве сорбента широко применимы порошкообразные активированные угли (ПАУ). Вводят активные угли непосредственно в водную фазу, т.к. эффективность данного процесса очистки выше, чем при адсорбции в стационарном слое на фильтрах. Однако, ввиду того, что размер частиц порошкообразных углей достаточно мал (10 – 15 мкм) их извлечение при помощи классических методов (седиментация, фильтрация и флотация) малоэффективно. Поэтому поиск условий эффективного извлечения ПАУ является актуальной

научной задачей. В качестве альтернативного способа был предложен метод электрофлотации.

Целью работы являлось определение эффективности и интенсивности электрофлотационного извлечения порошкообразного активированного угля марки ОУ-Б в присутствии различных органических (ПАВ) и неорганических соединений (коагулянтов).

### Материалы и методика

Извлечение порошкообразного активированного угля марки ОУ-Б из водного раствора, содержащего сульфат-ионы, осуществлялось в непроточном электрофлотаторе с нерастворимыми анодами [1].

Уголь ОУ-Б – это уголь, получаемый из экологически чистого сырья – древесины березы методом обработки водяным паром при температуре 800-950°C с последующим измельчением и выщелачиванием в растворе соляной кислоты. Уголь активный ОУ-Б представляет собой углеродосодержащий тонкодисперсный порошок с сильно развитой внутренней пористостью, широким диапазоном пор и большой величиной удельной поглощающей поверхности (не менее 850 м<sup>2</sup> в 1 г угля) [2, 3].

Исследования проводили с использованием водных растворов угля марки ОУ-Б в присутствии фонового электролита Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при комнатной температуре (20 ± 2°C). В исследованиях использовали коагулянты: FeCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>.

Также в качестве добавок использовались различные типы ПАВ: анионный (NaDDS), катионный (Катинол) и неионогенный (TritonX-100, TX-100) с концентрацией 100 мг/л.

Эффективность процесса извлечения ПАУ из раствора оценивали по степени извлечения  $\alpha$  (%), которую рассчитывали по формуле (1), где  $C_{исх}/C_{кон}$  – исходная/конечная концентрация угля, мг/л:

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

Массовую концентрацию угля измеряли турбидиметрическим методом при помощи мутномера марки НИ 98703. Контроль pH осуществляли с помощью pH-метра (иономера лабораторного) И-160МИ с комбинированным электродом (ЭСК – 10603).

### Результаты и их обсуждение

Известно, что на процесс электрофлотационного извлечения большое влияние оказывает величина pH. От pH раствора зависит формирование заряда частиц, а также их эффективное взаимодействие с пузырьками газа  $H_2$  или  $O_2$ .

Исследовано влияние pH раствора на степень извлечения угля ОУ-Б (таблица 1).

**Таблица 1. Зависимость степени извлечения активированного угля ОУ-Б в диапазоне pH от 3 до 11 от времени**

$\tau$ , мин	pH								
	3	4	5	6	7	8	9	10	11
5	59	60	26	22	31	39	33	16	17
10	71	76	28	25	55	59	52	23	27
20	72	76	32	31	56	67	59	15	23

$i_v = 0,4$  А/л;  $c(Na_2SO_4) = 1$  г/л;  $\Delta t_{OU-B} = 100$  мг

Степень извлечения дисперсной фазы достигает 60% за первые 5 мин процесса при pH равном 3 и 4, с течением времени эффективность извлечения повышается до 72–76 %. В нейтральной и слабощелочной среде (при pH 7-9) степень извлечения достигает 60%. Однако, в слабокислой (при pH 5, 6) и в щелочной среде (при pH 10, 11) процесс идет менее эффективно ( $\alpha < 30$  %).

Исследовали также влияние природы коагулянта и pH среды на эффективность электрофлотационного извлечения угля ОУ-Б. Результаты представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Зависимость степени извлечения активированного угля ОУ-Б от времени в присутствии коагулянтов ( $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) при различных значениях pH**

Коагулянты	Степень извлечения активированного угля ОУ-Б $\alpha_{эф}$ , %					
	$FeCl_3$			$Al_2(SO_4)_3$		
	pH					
$\tau$ , мин	5	7	9	5	7	9
5	53	67	26	5	5	7
10	53	49	8	9	5	3
20	67	48	13	9	4	3

$i_v = 0,4$  А/л;  $c(Na_2SO_4) = 1$  г/л;  $\Delta t_{OU-B} = 100$  мг;  $c_{коаг} = 10$  мг/л

При добавлении в систему коагулянта, содержащего ионы  $Fe^{3+}$  ( $FeCl_3$ ) наблюдается заметное повышение эффективности электрофлотационного процесса. При введении  $Al_2(SO_4)_3$ , наоборот, степень электрофлотационного извлечения значительно снижается с увеличением концентрации коагулянта. Пенный слой – неустойчив и разрушается под действием пузырьков газа, поднимающихся на поверхность раствора. Для эффективного извлечения угля оптимальным диапазоном pH является 5-7.

В последнее время инновационным высокоэффективным химическим реагентом для подготовки воды питьевого качества, очистки промышленных и бытовых сточных вод, а также других целей очистки воды от специфических загрязнений стал титановый коагулянт.

Титановый коагулянт – полимерная неорганическая композиция на основе хлорсодержащих соединений титана и алюминия [3].

Поэтому были проведены исследования по влиянию хлорида титана (IV) (области pH и концентрации) на эффективность электрофлотационного извлечения угля марки ОУ-Б. Результаты приведены в таблице 3.

**Таблица 3 – Зависимость степени извлечения активированного угля ОУ-Б от pH и от времени процесса электрофлотации в присутствии коагулянта  $TiCl_4$  различной концентрации**

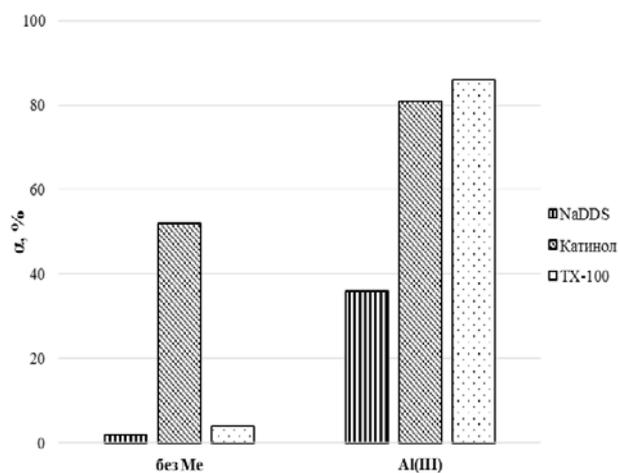
$\tau$ , мин	Степень извлечения активированного угля ОУ-Б $\alpha_{эф}$ , %									
	Без добавок (pH 7)	$c(TiCl_4)$ , мг/л								
		5			10			20		
		pH								
		3	4	5	3	4	5	3	4	5
5	31	17	22	9	13	13	13	1	3	23
10	55	17	25	7	6	6	3	1	2	8
20	56	2	14	4	1	40	1	2	2	2

$i_v = 0,4$  А/л;  $c(Na_2SO_4) = 1$  г/л;  $\Delta t_{OU-B} = 100$  мг

Исходя из полученных результатов, наблюдается подавление процесса электрофлотационного извлечения порошкообразного активированного угля ОУ-Б по сравнению с процессом, проводимым без добавления коагулянта  $TiCl_4$ .

Также был исследован процесс электрофлотационного извлечения угля ОУ-Б в присутствии коагулянтов ( $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) и ПАВ различной природы.

Присутствие ПАВ и коагулянта в водном растворе, содержащем уголь ОУ-Б, интенсифицирует и повышает эффективность электрофлотационного процесса (Рисунок 1).



**Рисунок 1 - Влияние природы коагулянта на степень извлечения активированного угля ОУ-Б из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы.**  
Условия:  $C(\text{Me}^{n+}) = 10$  мг/л;  $C(\text{ОУ-Б}) = 100$  мг/л;  $C(\text{ПАВ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л;  $\text{pH} = 7$ ;  $\tau = 30$  мин

Анализ диаграммы показал, что в присутствии анионного ПАВ NaDDS уголь ОУ-Б практически не извлекается ( $\alpha = 3\text{-}30\%$ ).

В системе катионного ПАВ Катинол наблюдался положительный эффект извлечения угля – степень извлечения достигала 80% в присутствии  $\text{Al}^{3+}$ . Аналогичный результат извлечения угля наблюдался в системе неионогенного ПАВ Triton X-100.

### Заключение

Таким образом, была показана возможность электрофлотации порошкообразного активированного угля марки ОУ-Б из раствора при введении органических и неорганических добавок.

Изучение влияния pH раствора показало, что наиболее эффективно процесс протекает при pH 5-7.

Установлено, что добавки титанового ( $\text{TiCl}_4$ ) и алюминиевого ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) коагулянта подавляют процесс электрофлотационного извлечения

активированного угля ОУ-Б. Однако в присутствии коагулянта  $\text{FeCl}_3$  степень извлечения угля достигает 50-67%.

Найдены оптимальные условия для электрофлотации активированного угля марки ОУ-Б:  $\text{pH} = 7$ ;  $i_v = 0,4$  А/л;  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $\Delta m_{\text{ОУ-Б}} = 100$  мг;  $c(\text{Fe}^{3+}) = 10$  мг/л.

Результаты исследований показали, что метод электрофлотационного извлечения активированного угля марки ОУ-Б наиболее эффективен в присутствии коагулянта  $\text{Al}^{3+}$  – эффективность процесса повышается до 80-84% в присутствии катионного и неионогенного ПАВ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.583.21.0068 от 22 ноября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI58317X0068.*

### Список литературы

1. 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.
2. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия (с Изменениями N 1-5)
3. Уголь активированный марки ОУ-Б [Электронный ресурс] / URL: <https://www.mtkisorbent.ru/ugol-aktivnyj-aktivirovannyj/ugli-aktivnye-na-drevesnoj-osnove/ugol-aktivnyj-ou-b-detail> (дата обрац. 20.04.19).
4. Свойства и область применения титанового коагулянта [Электронный ресурс] / URL: <http://sittec.ru/titanovyy-koagulyant/svoystva-i-oblast-primeneniya.php> (дата обрац. 15.04.19).

УДК 543.552+612.111

Мягкова И.Н., Горончаровская И.В., Царькова Т.Г., Соколова А.А., Евсеев А.К.

## ВЛИЯНИЕ ГЕМОЛИЗА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В СУСПЕНЗИИ ЭРИТРОЦИТОВ

**Мягкова Инна Николаевна**, студентка 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

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

**Горончаровская Ирина Викторовна**, к.х.н., старший научный сотрудник Отделения общей реанимации, e-mail: [gorigina22@gmail.com](mailto:gorigina22@gmail.com);

ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», Москва, Россия

129090, Москва, Б. Сухаревская площадь, д.3

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

**Соколова Анна Андреевна**, студентка 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

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

**Евсеев Анатолий Константинович**, д.х.н., ведущий научный сотрудник Отделения общей реанимации

ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», Москва, Россия

129090, Москва, Б. Сухаревская площадь, д.3

*В настоящей работе исследовано влияние свободного гемоглобина на электрохимические измерения в суспензии эритроцитов. При проведении поляризационных измерений на стеклоуглеродном электроде в растворе свободного гемоглобина было обнаружено появление волны электроокисления с максимумом при потенциале около 800 мВ (Ag/AgCl). Установлено, что присутствие свободного гемоглобина в суспензии эритроцитов в широком диапазоне концентраций не оказывает влияния на результаты электрохимических измерений.*

**Ключевые слова:** гемоглобин, стеклоуглеродный электрод, эритроциты, вольтамперометрия

## INFLUENCE OF HEMOLYSIS ON ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS IN ERYTHROCYTES SUSPENSION

Myagkova I.N., Goroncharovskaya I.V. \*, Tsarkova T.G., Sokolova A.A., Evseev A.K.\*

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

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

*In present work the influence of free hemoglobin on electrochemical measurements in erythrocytes suspension was investigated. The appearance of an electrooxidation wave on polarization curves on glassy carbon electrode in a free hemoglobin solution with a maximum at a potential of about 800 mV (Ag/AgCl) was observed. It was established that the presence of free hemoglobin in erythrocytes suspension in a wide range of concentrations does not affect the electrochemical measurement results.*

**Keywords:** hemoglobin, glassy carbon electrode, erythrocytes, voltammetry

### Введение

Электрохимические исследования процессов, протекающих при контакте клеток крови с чужеродными электропроводными материалами, позволили выявить электрохимическую активность эритроцитов на платиновом [1] и оптически прозрачном ИТО электродах [2]. Результаты этих исследований могут быть использованы в качестве основы для разработки электрохимических методов оценки травмирующего действия электропроводных материалов по отношению к клеткам крови, а также для определения функциональной полноценности клеток крови.

Известно, что на точность биохимических измерений в биологических средах способен

оказывать влияние гемолиз эритроцитов, который может быть вызван как естественным нарушением целостности мембраны клеток, вследствие протекания в организме патологических процессов, так и внешним воздействием на клетки (неправильный забор крови, транспортировка и хранение образца) [3]. Разрушение сопровождается разрывом мембраны и выходом гемоглобина в окружающую клетку среду. Выявление влияния свободного гемоглобина на электрохимические измерения в биологических средах, в частности, в суспензии эритроцитов является актуальной задачей.

Поиск новых методов определения гемоглобина, альтернативных спектрофотометрическим методам, привел к появлению множества исследований,

посвященных изучению электрохимического поведения гемоглобина [4]. Гемоглобин представляет собой высокомолекулярный белок, состоящий из небелковой части, гема, и белковой части – четырех полипептидных цепей, и имеет различные функциональные группы в своем составе, способные подвергаться окислению или восстановлению. Считается, что электрохимические превращения железа (Fe(II)) в составе гема преимущественно обуславливают электрохимические свойства гемоглобина в целом [4]. Поэтому электрохимическое окисление или восстановление гемоглобина на немодифицированных электродах затруднено, вследствие медленного процесса переноса электронов, который может быть связан как с ориентацией молекулы гемоглобина на поверхности электрода, так и с адсорбцией на поверхности электрода белков и блокированием части рабочей поверхности электрода [5].

Поэтому в настоящее время большинство методов электрохимического определения гемоглобина основано на иммобилизации гемоглобина на поверхности электрода, использовании редокс медиаторов, или на использовании модифицированных и композитных электродов [4]. Таким образом, можно заключить, что гемоглобин не должен проявлять электрохимическую активность на классических немодифицированных электродах и влиять на электрохимические измерения в суспензиях эритроцитов.

Целью данной работы являлось исследование влияния свободного гемоглобина на электрохимические измерения суспензии эритроцитов.

#### Методика исследования

В качестве объекта исследования использовали суспензию эритроцитов, полученную из цельной крови практически здоровых людей. Суспензию клеток трехкратно отмывали путем центрифугирования с физиологическим раствором при 1500g и 4°C в течение 10 минут в центрифуге CR 3.12 (Joan, Франция).

Раствор свободного гемоглобина получали путем гипотонического лизиса отмывых эритроцитов в растворе 0,01 М натрий-фосфатного буфера. Остатки мембран клеток удаляли с помощью центрифугирования при 20000g и 4°C в центрифуге Microfuge® 22R Centrifuge (Beckman Coulter, США). Полученный раствор свободного гемоглобина с концентрацией 27 г/л разбавляли физиологическим раствором (0,15M NaCl) до концентраций 0,337, 0,675, 1,35, 3,375, 6,75 и 13,5 г/л. Для исследования влияния гемолиза на электрохимические измерения в суспензии эритроцитов, суспензию клеток с концентрацией  $8 \cdot 10^{12}$  кл./л разбавляли растворами свободного гемоглобина в соотношении 1:1.

Поляризационные измерения проводили помощью потенциостата IPC-Pro L (ЗАО «Кронас»,

Россия) в трехэлектродной электрохимической ячейке, где в качестве рабочего электрода использовали стеклоуглерод, расположенный на дне ячейки. В качестве электрода сравнения выступала серебряная проволока, вспомогательного электрода – Ti/Pt сетка. Измерения проводили в потенциодинамическом режиме в диапазоне потенциалов от 0 до 1100 мВ со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с.

#### Результаты и обсуждение

Поляризационные измерения в растворе свободного гемоглобина на стеклоуглеродном электроде показали, что на анодной кривой присутствует волна окисления с пиком при потенциале около 800 мВ (Рис. 1). Было выявлено, что высота пика окисления в растворе свободного гемоглобина линейно зависит от концентрации гемоглобина во всем диапазоне исследуемых концентраций.

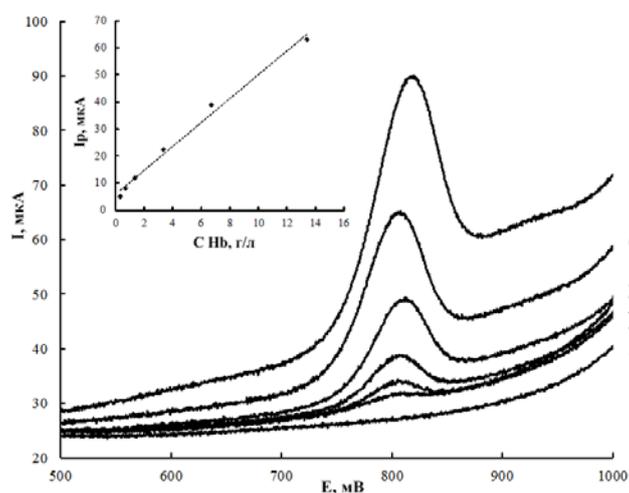
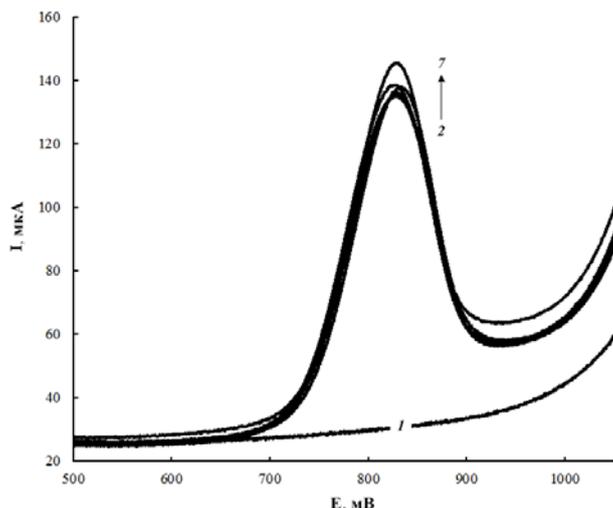


Рис. 1. Поляризационные кривые в растворе свободного гемоглобина в 0,15M NaCl: 1 – 0,15M NaCl, 2 – 0,337 г/л, 3 – 0,675 г/л, 4 – 1,35 г/л, 5 – 3,375 г/л, 6 – 6,75 г/л, 7 – 13,5 г/л

Вероятно, волна окисления в растворе гемоглобина может быть связана с электроокислением функциональных групп белковой части молекулы гемоглобина.

Таким образом, поскольку в растворе свободного гемоглобина были обнаружены волны окисления, можно предположить, что присутствие свободного гемоглобина в суспензии клеток должно оказывать влияние на поляризационные измерения. Однако поляризационные измерения в суспензии эритроцитов в присутствии свободного гемоглобина с конечными концентрациями от 0,337 г/л до 3,375 г/л показали, что свободный гемоглобин практически не оказывает влияния на измерения в клетках (Рис. 2).



**Рис. 2.** Поляризационные кривые в суспензии эритроцитов в 0,15M NaCl в присутствии свободного гемоглобина: 1 – 0,15M NaCl, 2 – 0 г/л, 3 – 0,337 г/л, 4 – 0,675 г/л, 5 – 1,35 г/л, 6 – 3,375 г/л, 7 – 6,75 г/л

При концентрации свободного гемоглобина 6,75 г/л в суспензии эритроцитов происходило незначительное увеличение пика окисления (на 7% относительно величины пика окисления в эритроцитах в отсутствие свободного гемоглобина).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что присутствие свободного гемоглобина не мешает электрохимическим исследованиям в суспензии эритроцитов на стеклоуглеродном электроде вплоть до концентрации свободного гемоглобина порядка 3,5 г/л. Однако, как правило, у пациентов с различными патологиями концентрация свободного гемоглобина в плазме крови не превышает значений 1 г/л, за исключением пациентов, находящихся на процедуре экстракорпоральной мембранной оксигенации или искусственного кровообращения,

когда уровень гемолиза может превышать эту величину [6].

### Список литературы

1. Tzivadze A.Yu., Khubutiya M.Sh., Goroncharovskaya I.V. [et al.] Electron transport and morphological changes in the electrode/erythrocyte system // *Mend. Commun.* – 2017. – V. 27(2). – PP.183-185
2. Цивадзе А.Ю., Хубутия М.Ш., Евсеев А.К. и др. Электрохимическая активность и морфология эритроцитов человека на оптически прозрачном ИТО электроде // *ДАН. Физическая Химия.* – 2017. – Т.477. - №2. – С.190-193
3. Lippi G., Blanckaert N., Bonini P. [et al.] Haemolysis: an overview of the leading cause of unsuitable specimens in clinical laboratories// *Clin. Chem. Lab. Med.* – 2008. – V. 46. - № 6. – PP.764-772.
4. Hussain K.K., Moon J.M., Park D.S., Shim Y.B. Electrochemical detection of hemoglobin: A review // *Electroanalysis.* – 2017. – V. 29. – PP. 2190-2199
5. Zhang L., Jiang X., Wang E., Dong S. Attachment of gold nanoparticles to glassy carbon electrode and its application for the direct electrochemistry and electrocatalytic behavior of hemoglobin // *Biosens. Bioelectron.* – 2005. – V. 21. – PP. 337-345
6. Neal J.R., Quintana E., Pike R.B. [et al.] Using daily plasma-free hemoglobin levels for diagnosis of critical pump thrombus in patients undergoing ECMO or VAD support // *J. Extra. Corpor. Technol.* – 2015. – V. 47. – PP. 103-108

УДК 661.183.2; 66.087.4

Ненашева А.С., Гайдукова А.М.

**ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ АКТИВНОГО УГЛЯ МАРКИ «ОУ-А» ИЗ СТОЧНЫХ ВОД В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА****Ненашева Анастасия Сергеевна**, студентка 1 курса магистратуры кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, e-mail: [elena6896@mail.ru](mailto:elena6896@mail.ru);**Гайдукова Анастасия Михайловна**, к.т.н., 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 исследовано влияние коагулянта хлорида железа на извлечение из сточных вод активного осветляющего угля марки А. Изучено влияние pH среды и концентрации коагулянта на степень извлечения угля марки «ОУ-А» в процессе электрофлотационной обработки.***Ключевые слова:** электрофлотация, активированный уголь, коагулянт, степень извлечения, pH среды, хлорид железа.**ELECTROFLotation EXTRACT OF ACTIVE COAL OF MARK OU-A FROM SEWAGE WATER IN THE PRESENCE OF IRON CHLORIDE**

Nenasheva Anastasiya Sergeevna, Gaydukova Anastasiya Mikhaylovna.

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

*In the present work, the effect of iron chloride coagulant on the extraction of active grade A. clarifying coal from wastewater is studied. The effect of pH of the medium and the concentration of coagulant on the degree of extraction of OU-A coal in the course of electro-flotation treatment is studied.***Keywords:** electroflotation, activated carbon, coagulant, the degree of extraction, pH of solution,  $FeCl_3$ .

На сегодняшний день одной из самых глобальных проблем экологии является загрязнение водных ресурсов планеты. Одним из основных источников загрязнения считаются сточные воды промышленных предприятий. Многие из таких предприятий в качестве добавок применяют так называемые высокодисперсные углеродные материалы (ВДУМ). ВДУМ – это материалы, имеющие размер частиц от  $10^{-9}$  до  $10^{-6}$  м и удельную поверхность, равную сотням  $m^2/g$ . Активированные угли (АУ), углеродные наноматериалы и сажи являются основными представителями ВДУМ. Достаточно высокая сорбционная способность таких материалов по отношению к органическим веществам и ионам металлов переводит их в наиболее опасную группу веществ, способных загрязнять биосферу.

Поскольку полностью избежать загрязнения пресных вод в производстве по техническим и экономическим причинам не удастся, перед сбросом их необходимо очищать.

В настоящее время существует множество способов очистки сточных вод от различных загрязнений. Одним из наиболее эффективных и с точки зрения экономики перспективных методов извлечения загрязнений является электрофлотация, которая осуществляется тонкодисперсными пузырьками водорода и кислорода, образующимися в результате электролиза воды [1].

Целью данной работы являлось определение возможности электрофлотационного извлечения активированного угля марки «ОУ-А» из водных растворов в присутствии коагулянта  $FeCl_3$  различной концентрации.

**Методика и материалы**

В данной работе был исследован активный осветляющий уголь марки А. Изготавливается «ОУ-А» из древесины березы под воздействием водяного пара при температуре 800-950°C с последующим измельчением. Технические характеристики активированного угля марки «ОУ-А» приведены в таблице 1 [2].

**Таблица 1. Технические характеристики активированного угля марки «ОУ-А» [2]**

Показатель	Адсорбционная активность		Массовая доля, %			
	по метиленовому голубому, мг/г	по мелассе, %	зола общей	зола водорастворимой	соединений железа в пересчете на $Fe^{3+}$	влаги
ОУ-А	225	100	10	2	0,2	10

Исследование АУ проводили в водном растворе фонового электролита 1 г/л NaCl. Остаточную концентрацию, а также степень извлечения коагулянта измеряли фотометрическим методом с сульфасалициловой кислотой на спектрофотометре СФ-2000 [3]. Концентрацию угля марки «ОУ-А» определяли с помощью портативного измерителя мутности (турбидиметр) HI98703-02. Эффективность процесса извлечения АУ из раствора оценивали по степени извлечения  $\alpha$ , %, которую можно рассчитать по формуле (1):

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

где  $C_{исх}$  и  $C_{кон}$  – исходная и конечная концентрация активированного угля.

Извлечение частиц активированного угля осуществляли в лабораторной непроточной электрофлотационной установке с нерастворимым анодом (рис.1).

### Результаты и их обсуждения

Зависимость степени извлечения активированного угля марки «ОУ-А» от pH среды без добавок и при добавлении коагулянта представлена в таблице 2.

Таблица 2. Влияние коагулянта FeCl<sub>3</sub> на процесс электрофлотационного извлечения АУ из раствора при различных значениях pH среды

pH	Степень извлечения угля после электрофлотации $\alpha$ , %					
	5 мин		10 мин		20 мин	
	Без добавок	С коагулянт	Без добавок	С коагулянт	Без добавок	С коагулянт
4	1	31	1	93	3	96
5	5	65	7	32	10	30
6	3	5	3	6	5	12
7	1	2	2	3	8	5
8	6	3	9	3	10	4
9	4	1	6	4	10	10
10	2	16	4	8	4	6
11	1	1	2	3	4	6

Условия эксперимента:  $C(\text{ОУ-А}) = 200 \text{ мг/л}$ ,  $C(\text{NaCl}) = 1 \text{ г/л}$ ,  $i = 0,4 \text{ А/л}$ ,  $C_{исх}(\text{коаг.}) = 25 \text{ мг/л}$

По результатам таблицы 2 видно, что в водном растворе без добавок степень извлечения активированного угля невысока и не превышает 10%. Очевидно, что добавление коагулянта способствует повышению эффективности процесса электрофлотационного извлечения АУ из раствора. Максимальное значение степени извлечения активированного угля ОУ-А наблюдается при pH = 4 ( $\alpha = 95\%$  после 20 минут электрофлотации).

Стоит отметить, что процесс электрофлотации при значении pH = 4 и 5 сопровождался

образованием поверхностного слоя из угля и частиц желтого цвета, что свидетельствует об извлечении коагулянта вместе с углем. Это подтверждается экспериментальными данными, приведенными в таблице 3.

Также были проведены исследования по влиянию концентрации FeCl<sub>3</sub> на процесс электрофлотационного извлечения ОУ-А из водного раствора при pH = 4 и 5. Данные приведены в таблицах 4-5.

Таблица 3. Остаточная концентрация ионов железа (III) после сорбции и процесса электрофлотации раствора, содержащего адсорбент ОУ-А при различных значениях pH среды

pH	Концентрация коагулянта, мг/л			
	После сорбции	После электрофлотации с последующей фильтрацией		
	10 мин	5 мин	10 мин	20 мин
4	17	1	<0,1	<0,1
5	1	<0,1	1	1
6	5	2	2,5	3
7	2	0,1	<0,1	<0,1
8	0,5	3	2	<0,1
9	7	1,5	2	<0,1
10	1,5	3,5	4,5	2
11	2	5	2,5	1

Условия эксперимента:  $C(\text{ОУ-А}) = 200 \text{ мг/л}$ ,  $C(\text{NaCl}) = 1 \text{ г/л}$ ,  $i = 0,4 \text{ А/л}$ ,  $C_{исх}(\text{FeCl}_3) = 25 \text{ мг/л}$

Таблица 4. Влияние концентрации коагулянта FeCl<sub>3</sub> на процесс электрофлотационного извлечения АУ из раствора при pH = 4 и 5

Концентрация Fe <sup>3+</sup> , мг/л	Степень извлечения АУ после электрофлотации α, %					
	5 мин		10 мин		20 мин	
	pH=4	pH=5	pH=4	pH=5	pH=4	pH=5
15	35	17	86	3	89	1
25	31	65	93	32	96	30
35	59	42	94	6	97	4

Условия эксперимента: C(OУ-А) = 200 мг/л, C(NaCl) = 1 г/л, i = 0,4 А/л

Таблица 5. Остаточная концентрация коагулянта FeCl<sub>3</sub> после сорбции и процесса электрофлотации водного раствора, содержащего АУ и хлорид железа (III) различной концентрации при значениях pH = 4 и 5

Исходная концентрация Fe <sup>3+</sup> , мг/л	Концентрация коагулянта, мг/л							
	После сорбции		После электрофлотации с последующей фильтрацией					
	10 мин		5 мин		10 мин		20 мин	
	pH=4	pH=5	pH=4	pH=5	pH=4	pH=5	pH=4	pH=5
15	0,1	<0,1	<0,1	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
25	17	1	1	<0,1	<0,1	1	<0,1	1
35	21	16	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Условия эксперимента: C(OУ-А) = 200 мг/л, C(NaCl) = 1 г/л, i = 0,4 А/л

Очевидно, что повышение концентрации коагулянта ведет к увеличению степени извлечения из раствора угля (α = 97% при pH=4 после 20 минут электрофлотации). Целесообразно добавлять хлорид железа (III) в количестве 25 мг/л, поскольку разница в степени извлечения угля с добавлением 35 мг/л после 10 и 20 минут электрофлотационной обработки составляет лишь 1% при pH=4. Для pH = 5 при данной концентрации коагулянта степень извлечения угля самая высокая и составляет 65% после 5 минут электрофлотации.

Из полученных экспериментальных данных (таблица 5) видно, что железо эффективно извлекается из раствора в процессе электрофлотационной обработки.

#### Заключение

Таким образом, в ходе работы были получены новые данные по электрофлотационному извлечению активированного угля марки «ОУ-А» из водных растворов, а также представлены результаты по извлечению АУ в присутствии коагулянта FeCl<sub>3</sub> в широком диапазоне pH. Установлено, что добавление ионов трехвалентного металла интенсифицирует процесс извлечения угля после электрофлотации до 96% при pH=4. При этом остаточная концентрация коагулянта после 20 минут электрофлотационной обработки с последующей фильтрацией раствора составляет менее 0,1 мг/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.583.21.0068 от 22 ноября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI58317X0068.

#### Список литературы

1. Колесников В.А. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / В.А. Колесников, В.И. Ильин, Ю.И. Капустин и др.: Под ред. В.А. Колесникова. – М.: Химия, 2007. – 304 с.
2. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный [Электронный ресурс] / URL: <http://gostrf.com/normadata/1/4294823/4294823851.pdf> (дата обращения: 14.06.2019).
3. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой [Электронный ресурс] / URL: <http://docs.cntd.ru/document/898902517> (дата обращения: 14.06.2019).

УДК 546.6;544.6.

Половинкина В.А., Колесников А.В.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Половинкина Валерия Алексеевна, бакалавр 4 курса факультета инженерной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Колесников Артем Владимирович, к.т.н., старший научный сотрудник технопарка «экохимбизнес-2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, вл. 20, e-mail: valeripolovinkina@gmail.com

В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований по электрофлотационному извлечению труднорастворимых соединений алюминия из водных растворов в присутствии органических компонентов (бромтимоловый синий и ксиленоловый оранжевый, Gardostrip Q7940, 2-аминоэтанол, ацетон, ацетонитрил, 2-бutoксиэтанол, n-бутиловый спирт, изопропиловый спирт, моноэтаноламин, полиэтиленгликоль, триэтиламин, эпихлоргидрин, хлорбензол) Было установлено, что органические компоненты в основном подавляют процесс электрофлотации, за исключением красителя бромтимолового синего, который улучшает процесс при любой изученной концентрации (1-100 мг/л) на 20%.

Ключевые слова: очистка сточных вод; электрофлотация; алюминий.

## STUDY ON ELECTROFLotation PROCESS OF EXTRACTION OF ALUMINUM HYDROXIDE FROM WASTEWATER IN THE PRESENCE OF ORGANIC POLLUTANTS

Polovinkina V.A., Kolesnikov A.V.

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

In this paper the results of experimental studies on electroflotation extraction of insoluble aluminum compounds from aqueous solutions in the presence of organic components (bromothymol blue and xylene orange, Gardostrip Q7940, 2-aminoethanol, acetone, acetonitrile, 2-butoxyethanol, n-butyl alcohol, isopropyl alcohol, monoethanolamine, polyethylene glycol, triethylamine, epichlorohydrin, chlorobenzene). It was found that organic components mainly suppress the electroflotation process, except for the dye bromothymol blue, which improves the process at any studied concentration (1-100mg/l), 20 percent growth %.

Keywords: wastewater treatment; electroflotation; aluminum.

Вода – один из самых значимых природных ресурсов. Она является основой жизни для большинства существ, средой обитания, так же имеет огромное значение в промышленности и сельском хозяйстве, поэтому предотвращение попадания в неё опасных компонентов, является одной из важнейших научно-практических задач.

При обработке алюминия образуются сточные воды из промывных вод, которые появляются, как видно из рисунка 1, после следующих операций: обезжиривание органическими растворителями и травления; снятие травильного шлама; полирование химическое/полирование электрохимическое и нейтрализация; Иммерсионное цинкование или

никелирование [1-3]. Органические компоненты, попадающие в сточные воды представлены в таблице 1.

Объектом исследования являются модельные растворы, имитирующие сточные воды предприятий, цехов, участков и линий где осуществляется обработка поверхности алюминия и его сплавов. Модельные растворы содержат ионы алюминия (III) концентрацией 50 мг/л, и сульфат натрия в концентрации 1 г/л. Указанные концентрации соответствуют промывным водам [4,5]. В работе изучается влияние различных органических компонентов, применяемые для обработки поверхности алюминия и его сплавов.

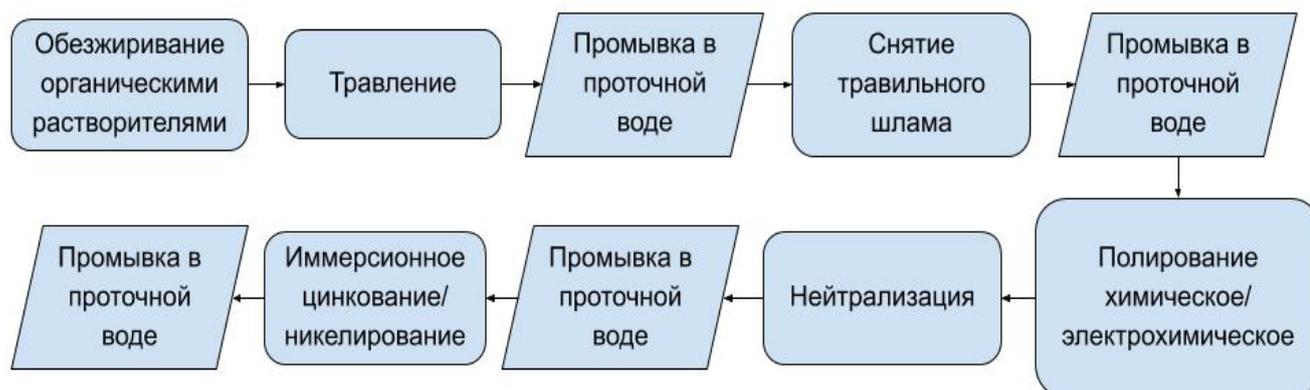


Рисунок 1. Схема обработки механически не полированной поверхности алюминия

Таблица 1. Попадание органических компонентов в сточные воды

Промывка №	После каких операций	Органические компоненты
1	Обезжиривание органическими растворителями + травление	Олеиновая кислота, моноэтаноламин, мыла натриевые, триэтиламин, изопропанол, синтанол ДС-10, алкилсульфонаты, сульфаноламп-3, смачиватель ДБ, обезжириватель ДВ-301
2	Снятие травильного шлама	-
3	Полирование химическое/полирование электрохимическое + нейтрализация	Глицерин, моноэтаноламин, триэтаноламин, карбоксиметилцеллюлоза
4	Иммерсионное цинкование или никелирование	Глицерин, триэтанолами, полиэтоксамин, п-диметиламинобензальдегид, декстрин; янтарная кислота, барбитуровая кислота, 1,4-бутиндиол, сахарин, хлорамин, формальдегид.

В качестве органических загрязнителей были исследованы: красители: бромтимоловый синий и ксиленоловый оранжевый; индивидуальные органические компоненты: 2-аминоэтанол, ацетон, ацетонитрил, 2-бутоксизанол, н-бутиловый спирт, изопропиловый спирт, моноэтаноламин, полиэтиленгликоль, триэтиламин, эпихлоргидрин, хлорбензол; смывка: Gardostrip Q7940;

Измерение концентрации ионов  $Al^{3+}$  проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Для исследования эффективности процесса электрофлотации используют параметр степени извлечения  $\alpha$ , %, которая рассчитывается по формуле (1)

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

$C_{исх}$  – концентрация вещества до начала электрофлотации, мг/л

$C_{кон}$  – концентрация вещества после 20 минут ЭФ или после фильтрации, мг/л

Извлечение гидроксида алюминия (III) и органических загрязнителей из водного раствора  $Na_2SO_4$  осуществлялось в непроточном электрофлотаторе с нерастворимыми анодами. В качестве катода была использована сетка из нержавеющей стали 12X18H10T с размером ячеек

0,5×0,4 мм и толщиной проволоки 0,3 мм, тип анодов – ОРТА (титановая пластина с термически нанесенным покрытием из оксидов титана и рутения).

Аппарат изготовлен из стекла, площадь поперечного сечения составляет 10,2 см<sup>2</sup>, что соответствует рабочей площади анода. Высота электрофлотатора – 800 мм, рабочий объем раствора в аппарате 0,5 дм<sup>3</sup>.

Питание электрофлотатора осуществляется с помощью источника постоянного тока НУ1803Д. Сила тока 100-800 мА.

Модельный раствор объемом 500 мл заливают в колонну аппарата сверху. Далее включают источник тока и регулятором устанавливают необходимую силу тока. Продолжительность процесса электрофлотации составляет 20 минут.

В результате электролиза воды на поверхности электродов идет выделение пузырьков водорода и кислорода, которые, поднимаясь вверх, взаимодействуют с дисперсными частицами труднорастворимых соединений гидроксида алюминия и различными органическими соединениями с образованием флотокомплексов «частица – пузырьки газа».

В результате исследований были получены данные, представленные на диаграмме рис 2.

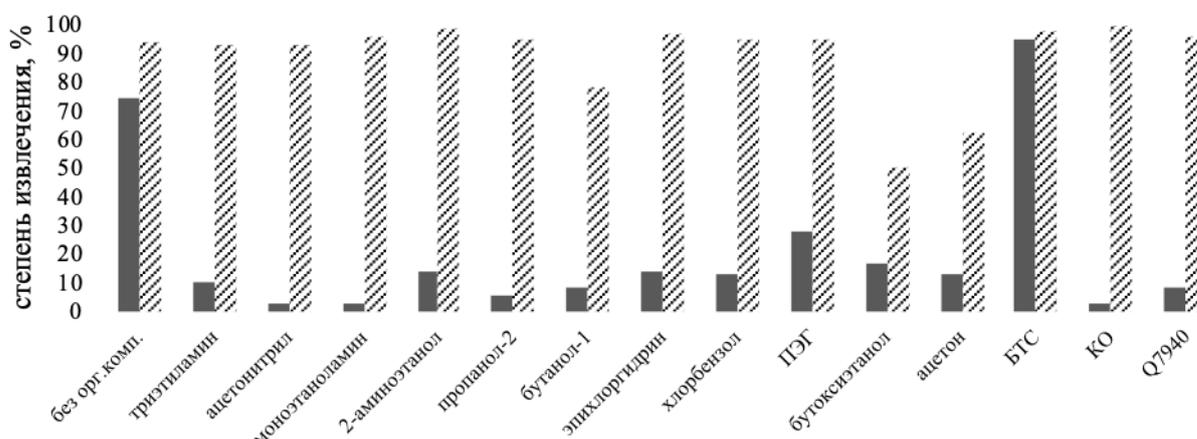


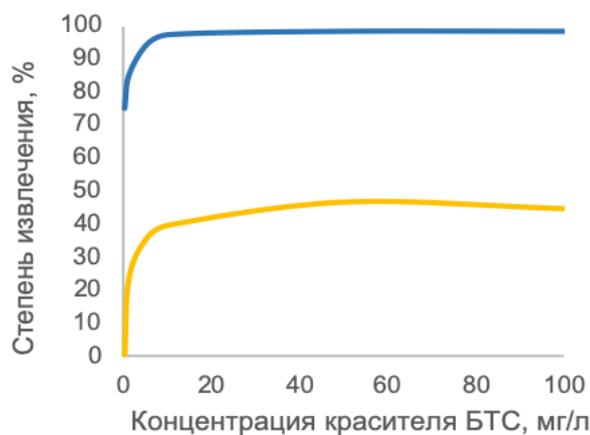
Рисунок 2. Электрофлотационное извлечение алюминия (III) в присутствии органических загрязнителей до и после фильтрации. Слева – после электрофлотации, справа- после дополнительной фильтрации.

Условия эксперимента:  $J_v=0,4$  А/л;  $C(Na_2SO_4)=1$  г/л;  $pH=7$ ;  $C(орг. компонентов)=1$  мг/л

Плотность образующихся флотокомплексов меньше плотности воды, что обуславливает их подъем на поверхность раствора и образование пенного слоя (флотошлама), состоящего из газовых пузырьков, водных прослоек и дисперсных частиц гидроксида алюминия. Последующая фильтрация выполнялась с помощью обеззоленных фильтров «Синяя лента».

Все эксперименты были проведены при  $pH=7$ , так как при данном  $pH$  степень электрофлотационного извлечения алюминия наибольшая [6,7] и равна 75%.

Можно отметить, что в основном органические вещества подавляют процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений алюминия(III), за исключением красителя бромтимолового синего(БТС). Влияние концентрации красителя на электрофлотационное извлечение гидроксида алюминия представлено на рисунке 3.



**Рисунок 3. Эффективность электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений  $Al(III)$  и красителя БТС в зависимости от его концентрации.**  
Верхняя прямая – степень извлечения алюминия, нижняя прямая – степень извлечения красителя.  
Условия эксперимента:  $J_v=0,4$  А/л;  $C(Na_2SO_4)=1$  г/л;  $pH=7$

С увеличением концентрации красителя от 1 до 100 мг/л процесс ЭФ извлечения труднорастворимых соединений  $Al^{3+}$  улучшается, оставаясь в пределах 95-100%.

Бромтимоловый синий краситель (БТС) (3',3'-дибромтимолсульфогалеин,  $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$ ) — трифенилметановый краситель, малорастворимый в воде, кислотнo-основной индикатор.

Бромтимоловый синий регистрирует изменения  $pH$  в диапазоне значений от 5,8 до 7,6, изменяя свой цвет с жёлтого на синий через оттенки зелёного. Нейтральные значения ( $pH=7,0$ ) соответствуют травянисто-зелёному цвету. Значение константы

диссоциации кислоты ( $pK_a$ ) для бромтимолового синего составляет 7,10. БТС является гидрофобным соединением.

Процесс электрофлотации в присутствии БТС улучшается из-за того, что его гидрофобные частицы избирательно закрепляются на границе раздела фаз (газа и воды) и поднимаются наверх.

В процессе работы было изучено влияние индивидуальных компонентов на извлечение алюминия(III), откуда видно, что улучшает процесс ЭФ краситель БТС из-за своей природы, остальные изученные компоненты подавляют ЭФ извлечение труднорастворимых соединений  $Al^{3+}$ .

В ходе ЭФ происходит дополнительное извлечение органические компоненты за счет сорбции на гидроксида алюминия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения о предотвращении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.*

### Список литературы

- [1] ИТС 11-2016 Производство алюминия
- [2] ИТС 36-2017 Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электрических или химических процессов.
- [3] ИТС 35-2017 Обработка поверхностей, предметов или продукции органическими растворителями.
- [4] Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под ред. В. Н. Кудрявцева. М. Изд.2, перераб и доп. : ПИП «Глобус», 2002. 352 с
- [5] Виноградов, С.С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование / под ред. Проф. В.Н. Кудрявцева – изд.2, перераб. И доп.: М.: Глобус, 2008. – 144 с.
- [6] Нецименко Ю. П., Лагунцов Н. И., Феклистов Д. Ю., Кудинов А. Н., Афанасьев В. С., и др.//Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований – 2014. – №8. – С. 99-102
- [7] Колесников В.А., Крючкова Л.А., Ильин В.И., Колесников А.В. Электрофлотационное извлечение ионов металлов, находящихся в составе многокомпонентных систем, из сточных вод гальванического производства // Гальванотехника и обработка поверхности – 2015. – № 1. – С. 51-59

УДК 666.1.056

Потапова К.А., Десятов А.В., Крюков А.Ю., Морозов А.Н., Колесников В.А.

## ПРОЗРАЧНЫЕ НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Потапова Ксения Алексеевна, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Менделеева,

Десятов Андрей Викторович, д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии РХТУ им. Менделеева,

Крюков Александр Юрьевич, к.х.н., доцент кафедры физической химии РХТУ им. Менделеева,

Морозов Александр Николаевич, к.х.н., главный специалист центра коллективного пользования РХТУ им. Менделеева,

Колесников Владимир Александрович, д.т.н., заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Менделеева.

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

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

e-mail: [kсениya.potapova.92@gmail.com](mailto:kсениya.potapova.92@gmail.com)

*В настоящей работе были получены прозрачные проводящие покрытия для нагревательных элементов на основе углеродных нанотрубок. Углеродные нанотрубки были получены методом каталитического разложения углеводородного сырья нанесены на поверхность жаропрочного стекла методом напыления. Максимальная температура нагревательного элемента составила 250°C при сопротивлении 706 Ом и светопропускании 70%.*

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, прозрачные проводящие покрытия, нагревательные элементы, тонкопленочные электронные устройства.

## TRANSPARENT HEATING ELEMENTS ON THE BASIS OF CARBON NANOTUBES.

Potapova Kseniya Alekseevna, Desyatov Andrey Viktorovich, Kruikov Alexander Yurievich, Morozov Alexander Nikolaevich, Kolesnikov Vladimir Alexandrovich

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

*In this work, we obtained transparent conductive coatings for heating elements based on carbon nanotubes. Carbon nanotubes were obtained by the method of catalytic decomposition of hydrocarbons and deposited on the surface of heat-resistant glass by spraying. The maximum temperature of the heating element was 250 °C with a resistance of 706 Ohms and a light transmission of 70%.*

**Keywords:** carbon nanotubes, transparent conductive coatings, heating elements, thin-film electronic devices.

На сегодняшний день прозрачные проводящие покрытия нашли применение в тонкопленочных нагревательных элементах, которые предназначены главным образом для нагревания светопрозрачных конструкций. Нагревательный элемент содержит резистивную пленку, нанесенную на всю поверхность нагреваемой конструкции. На периферийной части резистивной пленки сформированы металлические контактные площадки, к которым припаяны электрические проводники. За счет равномерного распределения электропроводящего компонента по поверхности достигается равномерное нагревание поверхности, что недоступно для традиционных нагревательных элементов. На данный момент в качестве проводящего покрытия используют пленку из оксида индия, легированного оловом (ITO). Преимущества этих покрытий заключаются в низком поверхностном сопротивлении (менее 20 Ом/кв) при высокой оптической прозрачности (80-85%)[1]. Но из-за высокой стоимости ITO использование его в таких устройствах становится нерентабельно. Так же из-за ограниченных запасов индия в природе и увеличение рынка электроники прогнозируется дальнейшее увеличение стоимости ITO. Поэтому на сегодняшний день проводятся работы по поиску альтернативы ITO из различных материалов, в том числе много внимания уделяют углеродным нанотрубкам[2].

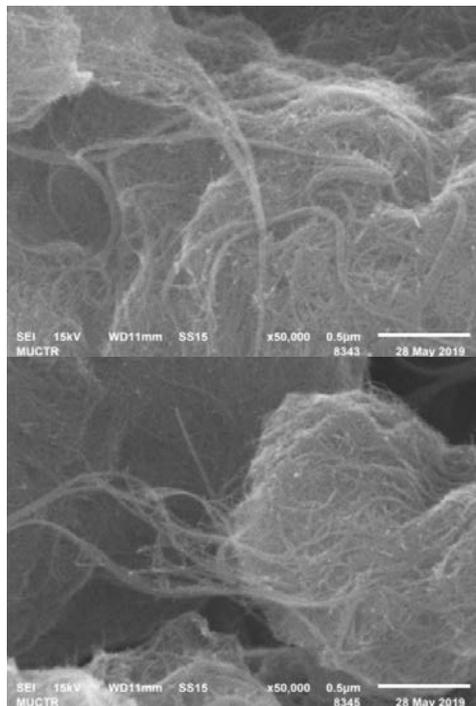
**Экспериментальная часть.**

Углеродные нанотрубки которые использовались в данной работе были получены методом каталитического разложения метана на CoMo/MgO катализаторе (CVD-chemical vapor deposition процесс). Навеску катализатора размещали в центре проточного реактора и нагревали до рабочей температуры 750-900°C в токе азота. Затем азот заменяли на смесь CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> и проводили синтез углеродных нанотрубок. После окончания реакции и охлаждения до комнатной температуры углеродные нанотрубки отмывали от катализатора в растворе соляной кислоты и тщательно промывали дистиллированной водой. В табл.1 и на рис. 1 представлены основные характеристики и микрофотографии УНТ.

Для приготовления дисперсии брали необходимое количество УНТ и диспергировали в дистиллированной воде в УЗ ванне в течение 1 часа. Далее добавляли водный раствор поливинилпирролидона и подвергали УЗ обработке в УЗ ванне в течение 24 часов. Концентрация УНТ в дисперсии - 1г/л.

**Табл. 1. Характеристика углеродных нанотрубок.**

Параметр	Характеристика УНТ
$S_{ас}, м^2/г$	732
$\rho, г/см^3$	0,21
$\sigma, Ом\cdot см$	0,09/0,05
Зольность, масс.%	0,81



**Рис.1. Микрофотографии углеродных нанотрубок**

Электропроводящие покрытия наносили на жаропрочные стекла методом напыления с помощью аэрографа. Перед нанесением поверхность стекла обезжировали и удаляли механические загрязнения с помощью водного содового раствора и безворсовой салфетки. Для быстрого удаления растворителя с поверхности стекла после нанесения его предварительно нагревали до 120-130 °С. В процессе нанесения периодически контролировали поверхностное сопротивление в разных участках стекла для обеспечения равномерности электропроводящего покрытия (не более 5% от среднего значения по 6-7 точкам). Поверхностное сопротивление электропроводящего покрытия составило 700 Ом.

Нагревательные элементы представляли собой «сэндвич» систему из двух одинаковых стекол, на одно из которых было нанесено электропроводящее покрытие, с размещенными между ними токоподводящими электродами. Светопропускание стекла с нанесенным на нее проводящим покрытием составило 70 % (спектрофотометр СПЕКС ССП-715 ("Спектроскопические системы", Россия)). Образец нагревательного элемента представлен на рисунке 2.



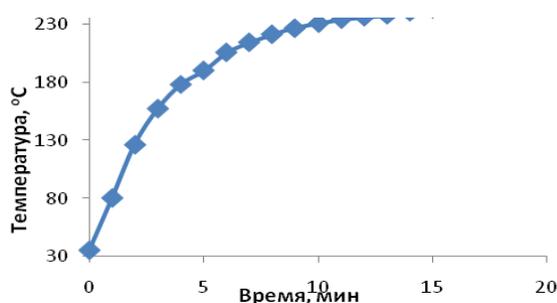
**Рис. 2 Фотография готовой сборки нагревательного элемента на основе углеродных нанотрубок.**

Два стекла относительно друг друга фиксировались с помощью зажимов, которые также обеспечивали прижимание электродов к поверхности электропроводящего покрытия. Конечное сопротивление собранного нагревательного элемента измеряли с помощью мультиметра и оно составило 430 Ом.

Для проведения испытаний напряжение на контакты нагревательного элемента подавали через ЛАТР и регистрировали температуру с помощью термодатчика (АКТАКОМ АТЕ-9380). Контроль величины тока, протекающий через нагревательный элемент, определяли по падению напряжения на резисторе, подключенном последовательно в цепь. Нагревательный элемент испытывали при напряжении 220 В с известным сопротивлением в течение 20 минут. После охлаждения видимых повреждений покрытия обнаружено не было, сопротивление нагревательного элемента после испытания при температуре 25 °С – 675 Ом. Результаты испытаний представлены в табл. 2 и на рис. 4.

**Табл. 2. Результаты испытаний нагревательного элемента.**

Время, мин	Температура, °С	Сила тока, А	Сопротивление, Ом
0	35	0,262	428
2	126,4	0,233	482
4	178,6	0,198	567
6	206	0,176	638
8	221,6	0,169	664
10	231,1	0,165	680
12	237	0,162	693
15	244	0,159	706
20	250,4	0,159	706



**Рис. 4. Скорость нагревания нагревательных элементов при 220В.**

Как видно из представленных данных электропроводящее покрытие из углеродных нанотрубок работает при напряжении 220 В и может быть использовано в нагревательных элементах.

#### Литература.

1. Tianda He, Aozhen Xie, Darrell H. Reneker, and Yu Zhu A Tough and High-Performance Transparent Electrode from a Scalable and Transfer-Free Method // *ACS Nano*. 2014. №8. PP 4782–4789.
2. Ying Zhou, Reiko Azumi. Carbon nanotube based transparent conductive films: progress, challenges, and perspectives // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2016. V.17. №1. PP. 493–516.

УДК 541.135

Тураев Д.Ю.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ НОВОГО НЕРАСТВОРИМОГО АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АРМИРОВАННОГО ДИОКСИДА СВИНЦА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ЦИНКА В НОВОМ МЕТОДЕ РЕГЕНЕРАЦИИ МЕДНО-АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИД- ИЛИ СУЛЬФАТ-ИОНЫ

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

*Исследована электрохимическая стойкость нового нерастворимого анодного материала на основе армированного диоксида свинца в новом цинк-электролизном методе регенерации медно-аммиачных растворов травления меди. В части объема отработанного раствора травления меди действием металлического цинка концентрация ионов меди снижается практически до нуля. Очищенный от ионов меди раствор подвергают безмембранному электролизу с нерастворимым анодом при  $i_a=20$  А/дм<sup>2</sup> до остаточной концентрации ионов цинка равной десятым долям г/л. Процесс характеризуется достаточно высоким катодным выходом по току цинка равным ~70% и низким минимальным удельным расходом электроэнергии равным ~6 кВтч/кг цинка. Приведенные результаты показывают высокую электрохимическую стойкость нерастворимого анодного материала на основе армированного диоксида свинца в данном процессе. После удаления ионов цинка полученный раствор смешивают с другой частью исходного отработанного раствора травления меди и получают раствор травления меди с концентрацией ионов меди, лежащей в диапазоне значений для свежего раствора травления меди. Для сравнения приведены результаты регенерации медно-аммиачного раствора травления меди, содержащего хлорид-ионы, альтернативным методом - методом мембранного электролиза.*

**Ключевые слова:** медно-аммиачный раствор травления меди, хлористо-аммонийное цинкование, контактное восстановление ионов меди металлическим цинком, нерастворимый анод из армированного диоксида свинца.

## RESEARCH OF ELECTROCHEMICAL FIRMNESS OF THE NEW INSOLUBLE ANODIC MATERIAL ON THE BASIS OF THE REINFORCED DIOXIDE OF LEAD IN THE COURSE OF ELECTROCHEMICAL REMOVAL OF IONS OF ZINC IN THE NEW METHOD OF REGENERATION OF CUPRAMMONIUM SOLUTIONS OF PICKLING OF THE COPPER, CONTAINING CHLORIDE - OR SULPHATES-IONS

Turaev Dmitry Jurevich,

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia  
125480, Moscow, street of Heroes Panfilovtsev, b. 20

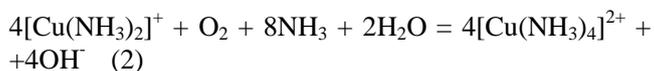
*Electrochemical firmness of a new insoluble anodic material on the basis of the reinforced dioxide of lead in a method of regeneration of cuprammonium solutions of pickling of copper new zinc-electrolyses is investigated. Regarding volume of waste liquor of pickling of copper action of metal zinc ion density of copper drops practically to zero. Cleared of ions of copper a solution subject no-membranes electrolyses to electrolysis with the insoluble anode at  $i_a=20$  A/dm<sup>2</sup> to residual concentration of ions of zinc equal the tenth shares g/l. Process is characterized by high enough cathodic current efficiency of zinc of equal ~70 % and a low minimum specific consumption of the electric power equal ~6 kWhr/kg of zinc. The resulted results show high electrochemical firmness of an insoluble anodic material on the basis of the reinforced dioxide of lead in the yielded process. After removal of ions of zinc the received solution mix with other part of initial waste liquor of pickling of copper and receive a solution of pickling of copper with ion density of the copper laying in a range of values for a fresh solution of pickling of copper. For comparison results of regeneration of a cuprammonium solution of pickling of the copper containing chlorides-ions, by an alternative method - a method of membranous electrolysis are resulted.*

**Keywords:** cuprammonium solution of pickling of copper, chloride-ammonia zinc plating, contact restoration of ions of copper by metal zinc, the insoluble anode from the reinforced dioxide of lead.

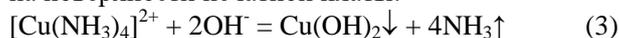
Аммиачные растворы травления меди широко используются в производстве печатных плат. Раствор готовят, действуя избытком концентрированного водного раствора аммиака на хлорид двухвалентной меди или реже на сульфат двухвалентной меди. Свежий раствор травления меди содержит 1-1,5 М ионов Cu(II). Процесс травления меди идет по реакции:



При этом концентрация ионов меди увеличивается. Травящие свойства раствора восстанавливают, разбрызгивая раствор травления в камере травильной машины без загрузки печатных плат, при этом ионы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  окисляются кислородом воздуха по реакции:



Травящие и эксплуатационные свойства раствора ухудшаются при существенном увеличении концентрации ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  в растворе, т.к. для предотвращения их гидролизного разрушения, которое протекает по реакции (3), требуется большая концентрация аммиака в растворе, что приводит к его интенсивному испарению, а выделяющийся осадок гидроксида меди может забить форсунки травильной машины или остаться на поверхности печатной платы:



Отработанный раствор травления меди содержит суммарную концентрацию ионов  $\text{Cu}(\text{II}) + \text{Cu}(\text{I})$  2-2,5 М.

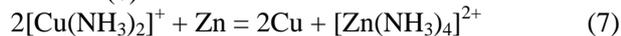
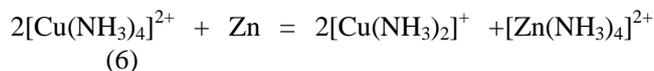
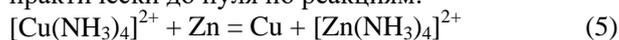
Регенерация медно-аммиачного травильного раствора заключается в уменьшении суммарной концентрации ионов меди до значений, соответствующих свежему раствору травления с последующим окислением ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  до  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  по реакции (2). Безмембранный электролиз с нерастворимым анодом осложнен восстановлением  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  до  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  (реакция (4)) и анодным окислением  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  в  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (реакция (4) в обратном направлении):

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + e^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_3 \quad (4)$$

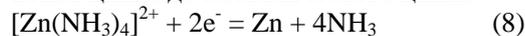
Металлическая медь, выделившаяся на катоде, химически растворяется по реакции (1) в случае потери электрического контакта с катодом или при недостаточном значении величины катодного потенциала.

Мембранный электролиз в двухкамерной ячейке с катионообменной мембраной (катод - нержавеющая сталь, анод - ОРТА) позволяет уменьшить концентрацию ионов меди с 70,4 г/л до <1,92 г/л за 82,5 Ач/л со средним выходом по току меди 69,5% ( $n=2e^-$ ). При использовании в качестве анолита отработанного раствора травления меди отмечено снижение концентрации ионов меди с 70,4 г/л до 43,5 г/л за 170,2 Ач/л и была определена доля тока, переносимая ионами меди из анолита в катодит, равная 16,2%. За 170,2 Ач/л рН анолита меняется с значения >8 на <3, т.е. проходит через точку гидратообразования гидроксида меди, что приводит к изменению значения напряжения на электролизере при постоянной силе тока. Крайне неравномерное значение катодного выхода по току меди в течение электролиза, а также существенное изменение значения рН в анолите с заметным значением доли тока, переносимой ионами меди через катионообменную мембрану являются факторами усложняющими процесс регенерации.

Для регенерации медно-аммиачных растворов травления меди предложен новый метод. Первая из двух частей объема отработанного медно-аммиачного раствора травления меди остается без изменений. Во второй части объема отработанного раствора травления меди действием металлического цинка концентрация ионов меди уменьшается практически до нуля по реакциям:



После завершения реакций (5-7) прозрачный бесцветный раствор декантируется с осадка металлической меди и подвергается безмембранному электролизу с нерастворимым анодом. В процессе электролиза на нерастворимом аноде преимущественно идет процесс выделения кислорода, а на катоде идет процесс восстановления ионов цинка до металлического цинка:



Наиболее важными показателями процесса удаления ионов цинка из хлористо-аммиачного раствора являются: скорость, эффективность, расход электроэнергии и остаточная концентрация. Критически важную роль в возможности получения перечисленных высоких показателей выполняет нерастворимый анод, безотказность работы которого обеспечивается его высокой электрохимической и химической стойкостью при больших рабочих анодных плотностях тока. В качестве нерастворимого анода был испытан анод из армированного диоксида свинца на титановой подложке. Предварительные восьми месячные испытания химической стойкости образца покрытия из диоксида свинца в аммиачном растворе, содержащем ионы цинка и хлорид-ионы, не выявили каких-либо признаков разрушения образца покрытия. Положительный результат этого испытания привел к возможности использования нерастворимого анода из армированного диоксида свинца для удаления ионов цинка из хлористо-аммиачного раствора безмембранным электролизом. Результаты проведенных исследований приведены на рис. 1. В процессе удаления ионов цинка из хлористо-аммиачного раствора безмембранным электролизом с нерастворимым анодом из армированного диоксида свинца не обнаружено каких-либо повреждений нерастворимого анода и покрытия из диоксида свинца, препятствующих дальнейшему проведению электролиза. Высокая анодная плотность тока, равная  $i_a=20$  А/дм<sup>2</sup>, позволяет применять для удаления ионов цинка большую силу тока, т.е. вести процесс с высокой абсолютной скоростью, используя для этого нерастворимый анод с малой рабочей поверхностью, или, для крупной установки, единичное количество анодов с малой рабочей поверхностью. Более 90% имеющихся ионов  $\text{Zn}(\text{II})$  удаляются из раствора с высокой эффективностью - с достаточно высоким катодным выходом по току, равным около 70%. Процесс характеризуется минимальным удельным расходом электроэнергии равным 5,76 кВтч/кг Zn. Средний расход электроэнергии равен 7,17 кВтч/кг Zn при удельном количестве пропущенного электричества равного 88,3 Ач/л и снижении концентрации ионов цинка с 62,7 г/л до 0,188 г/л. Достижение низкой концентрации ионов цинка в растворе позволяет избежать возможных потенциальных проблем, связанных с гидролизом и карбонизацией.

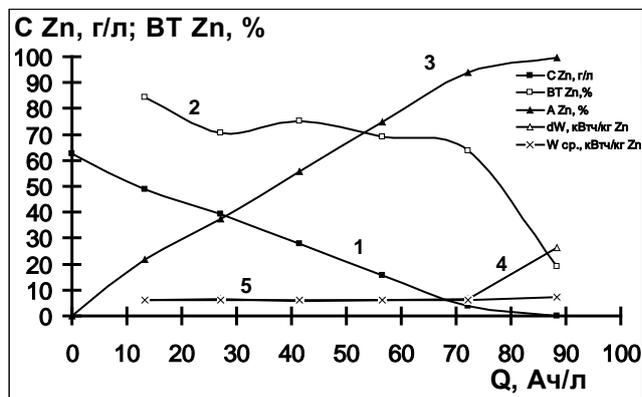


Рис. 1. Процесс удаления ионов цинка из хлористо-аммиачного раствора безмембранным электролизом с нерастворимым анодом из армированного диоксида свинца. Катод Ni,  $i_k=13,3$  А/дм<sup>2</sup>, анод PbO<sub>2</sub>/Ti,  $i_a=20$  А/дм<sup>2</sup>. Зависимость от удельного количества пропущенного электричества: 1 - концентрация ионов двухвалентного цинка, C Zn(II), г/л; 2 - катодный выход по току металлического цинка, BT Zn, %; 3 - степень извлечения ионов двухвалентного цинка, A, %; 4 - мгновенный удельный расход электроэнергии на извлечение ионов цинка, W, кВтч/кг Zn; 5 - средний удельный расход электроэнергии на извлечение ионов цинка, W, кВтч/кг Zn.

При восстановлении ионов цинка на катоде катодный осадок получается дендритообразным с сильно развитой площадью поверхности. Такой внешний вид осадка получается при использовании высокой катодной плотности тока,  $i_k=13,3$  А/дм<sup>2</sup>, а также при отсутствии в растворе специальных органических добавок, применяемых при гальваническом получении плотных цинковых покрытий. В процессе дальнейшего электролиза значительно снижается концентрация ионов цинка в растворе, что приводит к получению уже губчатых осадков цинка. В этом случае истинная поверхность цинкового покрытия сильно возрастает, а истинная катодная плотность тока уменьшается, что, при низкой концентрации ионов цинка в растворе, приводит к сохранению высокого значения катодного выхода по току цинка, т.е. к сохранению высокой эффективности процесса удаления ионов цинка из раствора.

Полученный катодный осадок цинка можно разделить на две фракции: дендриты и мелкий порошок. При повторном использовании полученного металлического цинка для удаления ионов меди из отработанного медно-аммиачного раствора травления меди дендриты цинка можно

использовать в реакции (6), а тонкий порошок цинка в реакции (7).

Заключительной стадией процесса регенерации медно-аммиачного раствора травления меди является смешения порции отработанного медно-аммиачного раствора травления меди с аммиачно-хлоридным раствором, из которого безмембранным электролизом с нерастворимым анодом была удалена большая часть ионов цинка. Смешение приводит к получению раствора, в котором величина значения концентрации ионов меди (одно- и двухвалентной) находится в диапазоне значений, предъявляемых к свежему медно-аммиачному раствору травления меди. Для того, чтобы все ионы меди, имеющиеся в растворе, стали двухвалентными, полученный раствор разбрызгивают в камере травильной машины без загрузки печатных плат для окисления ионов  $[Cu(NH_3)_2]^+$  кислородом воздуха до ионов  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  по реакции (2). После завершения реакции (2) полученный раствор полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к свежему медно-аммиачному раствору травления меди, в части диапазона концентрации ионов двухвалентной меди.

## Выводы

1. Исследован электрохимический процесс удаления ионов цинка из аммиачно-хлоридных растворов методом безмембранного электролиза с нерастворимым анодом из армированного диоксида свинца.
2. Показано, что процесс удаления ионов цинка характеризуется высоким выходом по току  $\sim 70\%$ , низким удельным расходом электроэнергии  $\sim 6$  кВтч/кг Zn, а также низкой остаточной концентрацией ионов цинка  $\sim 0,2$  г/л.
3. Подтверждена высокая химическая и электрохимическая стойкость нерастворимого анода из армированного диоксида свинца и его способность безотказно работать при  $i_a=20$  А/дм<sup>2</sup> в аммиачно-хлоридном растворе, содержащем ионы цинка.
4. Показана возможность повторного использования металлического цинка в новом методе регенерации медно-аммиачных травильных растворов на основе хлорида или сульфата двухвалентной меди.

УДК 544.6, 546.72

Тхан Зо Хтай, Масляникова Д.В.

## ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (III) В ПРИСУТСТВИИ АНИОННЫХ ПАВ

Тхан Зо Хтай, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева, thanzawhtaw20191993@gmail.com

Масляникова Дарья Валерьевна, магистрант 2-го года кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ имени Д.И. Менделеева, dar\_m\_95@mail.ru

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, 9  
В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований по электрофлотационному извлечению поверхностно-активных веществ на примере додецилсульфата натрия из водных растворов в присутствии гидроксида железа (III) в присутствии ионов магния, кальция и бария. Было установлено, что ПАВ улучшает электрофлотационный процесс извлечения гидроксидов железа при добавлении ионов кальция и бария.

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

## THE INFLUENCE OF IONS OF CALCIUM MAGNESIUM BARIUM ON THE EFFICIENCY OF FLOTATION EXTRACTION OF INSOLUBLE COMPOUNDS OF IRON (III) IN THE PRESENCE OF ANIONIC SURFACTANTS

Than Zaw Htay, Maslyannikova D.V.

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

This paper presents the results of experimental studies on electroflotation extraction of surfactants using the example of sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions of iron hydroxide (III) in the presence of magnesium, calcium and barium ions. It was founded that surfactant improves the electroflotation process of extracting iron hydroxides by adding calcium ions and barium.

**Keywords:** wastewater treatment; Surface-active substances; ions.

Сточные воды гальванического производства содержат большое количество цветных металлов в виде растворимых солей (хлориды, нитраты, сульфаты), а также кислоты ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ , pH 4-5) и характеризуются присутствием ПАВ и растворимых органических соединений.

Для очистки сточных вод от ионов металлов (Fe, Cu, Cr, Ni, Zn, Co) используют технологии электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений (гидроксидов, фосфатов, карбонатов), также как процессы седиментации, флотации и фильтрации [1,2]. Эффективным методом очистки промышленных сточных вод от ионов тяжёлых и цветных металлов является электрофлотация. В процессах водоочистки для отделения гидроксидов металлов (Fe, Al, Cu, Zn и др.) сточная вода подвергается обработке щелочными реагентами:  $NaOH$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Ba(OH)_2$ ,  $Na_2CO_3$  с целью формирования осадка. Для последующего отделения дисперсной фазы используются седиментация, фильтрация и флотация [3].

Основным определяющим параметром эффективности ЭФ процесса является степень извлечения дисперсной фазы  $\alpha$ :

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

где  $C_{исх}$ ,  $C_{ост}$  - соответственно исходная и остаточная концентрация дисперсной фазы в водной среде, г/м<sup>3</sup> (мг/л).

Схема лабораторной электрофлотационной установки описана в литературе. Дополнительную фильтрацию проб осуществляли с помощью фильтровальной бумаги.

Исследования проводили на модельных растворах, содержащих примеси ионов железа (III), солей жесткости магния кальция и бария, ПАВ анионного типа - додецилсульфат натрия ( $NaDDS$ ) и хлорид натрия концентрацией 1 г/л [4].

В таблице 1 представлены экспериментальные результаты, показывающие влияние ионов магния, кальция, бария и поверхностно-активного вещества (додецилсульфата натрия) на кинетику процесса электрофлотационного извлечения гидроксида железа (III) при pH=7.

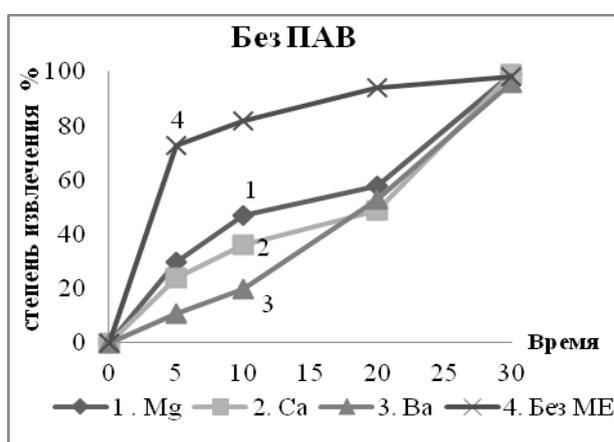
Таблица 1. Сравнение степени электрофлотационного извлечения  $Fe(OH)_3$  в зависимости от концентрации солей жёсткости в присутствии анионных ПАВ

Время, мин	$\alpha$ , % $Fe(OH)_3$							
	Без ПАВ				С АПАВ( $NaDDS$ )			
	Без Солей	$Mg^{2+}$ 0,5г/л	$Ca^{2+}$ 0,5г/л	$Ba^{2+}$ 0,5г/л	Без Солей	$Mg^{2+}$ 0,5г/л	$Ca^{2+}$ 0,5г/л	$Ba^{2+}$ 0,5г/л
5	73	30	24	11	90	45	44	90
10	82	47	36	20	98	48	73	96
20	94	58	49	53	98	67	89	98
30+ф	98	99	99	96	99	99	99	99

Условия эксперимента:  $Fe^{3+} = 100$  мг/л,  $NaCl = 1$  г/л, pH = 7,  $J_v = 0,4$  А/л, ПАВ=5 мг/л.

Установлено, что процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых гидроксидов железа в присутствии солей жёсткости подавляется. Снижение эффективности процесса извлечения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  связано с адсорбцией  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  на осадках  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , изменения величины  $\zeta$ - потенциала частиц и уменьшением их размера.

Было изучено влияние концентрации ионов магния кальция и бария в модельном растворе на эффективность процесса извлечения ионов железа при значениях  $\text{pH}=7$ . Как видно из таблицы 1, в растворах с  $\text{pH}=7$  при концентрации ионов магния, кальция и бария 0,5 г/л и без добавления ПАВ степень извлечения гидроксида железа(III) невысока и составляет 49 и 58% соответственно. Увеличение концентрации АПАВ до 5 г/л приводит к увеличению степени извлечения гидроксидов железа(III).

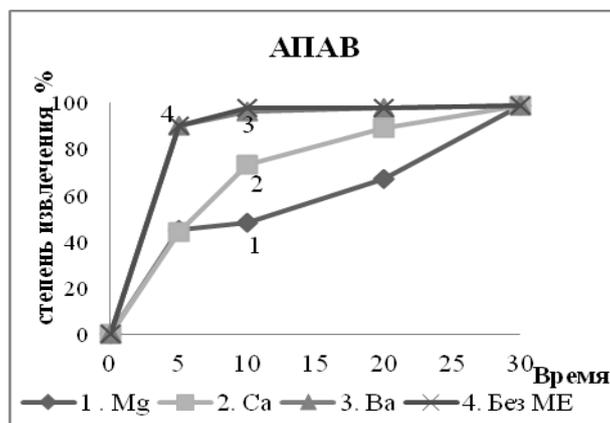


Условия эксперимента:  $\text{Fe}^{3+} = 100$  мг/л,  $\text{NaCl} = 1$  г/л,  $\text{pH} = 7$ ,  $J_v = 0,4$  А/л,

Рис. 1. Кинетика совместного ЭФ извлечения гидроксидов железа в зависимости от концентрации солей жёсткости без добавок

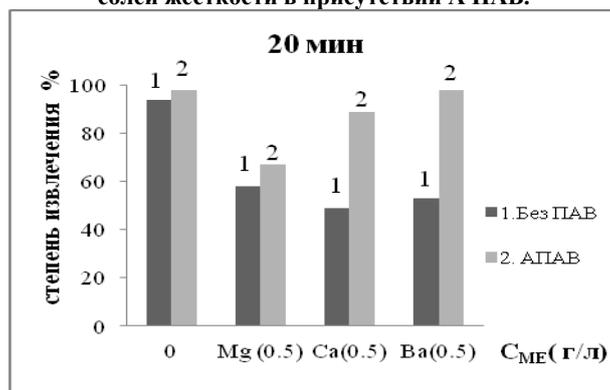
На рисунке 1 видно, что без добавления ПАВ и без добавления ионов металлов степень извлечения гидроксида железа (III) улучшается. Однако с добавлением ионов металлов при значениях степени извлечения  $\alpha > 30\%$  последующая фильтрация помогает достичь степени извлечения 99%. При извлечении гидроксида железа(III) методом электрофлотации в присутствии ионов магния, кальция и бария из раствора степень извлечения железа(III) немного увеличивается спустя 10 минут, а через 20 минут достигает 50%.

На рисунке 2 видно, что из представленных экспериментальных результатов отметим положительное влияние АПАВ и ионов металлов на электрофлотационный извлечение труднорастворимых соединений железа(III). Установлено, что ПАВ не оказывает никакого влияния на последующую фильтрацию, что свидетельствует о практически полном извлечении дисперсной фазы смеси гидроксидов в ходе ЭФ процесса.



Условия эксперимента:  $\text{Fe}^{3+} = 100$  мг/л,  $\text{NaCl} = 1$  г/л,  $\text{pH} = 7$ ,  $J_v = 0,4$  А/л, ПАВ=5 мг/л.

Рис. 2. Кинетика совместного ЭФ извлечения гидроксидов железа в зависимости от концентрации солей жёсткости в присутствии А ПАВ.



Условия эксперимента:  $\text{Fe}^{3+} = 100$  мг/л,  $\text{NaCl} = 1$  г/л,  $\text{pH} = 7$ ,  $J_v = 0,4$  А/л, ПАВ=5 мг/л.

Анализ графиков показал, что ПАВ улучшает электрофлотационный процесс извлечения гидроксидов железа при добавлении ионов кальция и бария. В случае с гидроксидом железа (III) наблюдается увеличение величины сорбции, что требует дальнейших исследований этого явления. Однако при добавлении АПАВ и ионов магния степень извлечения гидроксида железа достигает 67%.

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

#### Список литературы

- Колесников В. А., Ильин В. И., Капустин Ю. И. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий // М.: Химия. Москва, 2007. 307 с.
- Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения ПАВ из водных растворов и сточных вод.–К.:Наук. думка.–1980.–176 с.
- Колесников А.В. Роль поверхностно-активных веществ в электрофлотационном процессе извлечения гидроксидов и фосфатов меди, никеля и цинка // Теорет. основы хим. технологии. – 2015. – Т. 49. – № 1. – С.
- Колесников В.А. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. – М.: Химия. – 2007. – 175 с.

УДК 621.357.7

Филиппов В.Л., Графушин Р.В.

## ФОРМИРОВАНИЕ БИКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

**Филиппов Вадим Леонидович**, студент 4 курса кафедры ТНВиЭП, e-mail: vadim.filippov.97@gmail.com;

**Графушин Роман Владимирович**, аспирант, старший преподаватель кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии

Работа выполнена под руководством д.х.н., профессора кафедры аналитической химии Винокурова Е.Г.

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

105077, Москва, Верхняя Первомайская ул., д. 65, корп. 1.

*В современном мире большое внимание уделяется различным композиционным материалам, в том числе композиционным покрытиям на основе хромовой матрицы. В результате работы изучено формирование нового композиционного покрытия, полученного электрохимическим фосфатированием хромированной стали.*

**Ключевые слова:** КП на основе хрома (VI), электрохимическое фосфатирование, трещиноватость.

## FORMATION OF BICOMPONENT COMPOSITE COATINGS

Filippov V.L., Grafushin R.V., Vinokurov E.G.

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

*In the modern world, great attention is paid to various composite materials, including composite coatings based on a chromic matrix, due to its high physicomechanical characteristics. As a result of the work, the formation of a new composite coatings, obtained by electrochemical phosphating of a chrome-plated steel substrate, was studied.*

**Keywords:** CCs based chromium (VI), electrochemical phosphating, fracturing.

### Введение

В последнее десятилетие значительное внимание уделяется исследованию электроосаждения покрытий как из растворов на основе трехвалентного хрома [1-4], так и из традиционных шестивалентных электролитов [4]. Одним из перспективных направлений развития данной области является внедрение в хромовую матрицу различных высокодисперсных частиц с получением хром-матричных композиционных электрохимических покрытий (КЭП) [5-10]. Они обладают пониженной трещиноватостью, повышенными физико-механическими характеристиками и выдающимися защитными свойствами.

Для защиты изделий от коррозии, все чаще применяется электрохимическое фосфатирование [11-12]. Этот метод позволяет выращивать толстые защитные фосфатные слои при комнатной температуре без применения высокотоксичных добавок. Используется как катодная, так и анодная фосфатные обработки.

В данной работе рассмотрен новый способ изготовления износостойких защитных композиционных покрытий (КП) и исследованы их защитные свойства. Первой фазой выступала металлическая износостойкая хромовая матрица, осажденная из стандартного шестивалентного электролита, а второй – нерастворимые фосфаты, полученные электрохимическим фосфатированием металла-основы в трещинах гальванического покрытия.

### Материалы и методы

Хромирование проводилось в стандартном электролите хромирования (хромовый ангидрид –

250 г/л, серная кислота – 2,5 г/л) при постоянном перемешивании. В качестве анодов выступали свинцовые пластины, а катодов – образцы из стали 08пс.

Электрохимическое фосфатирование проводили в анодном режиме на ячейке, состоящей из: стеклянного стакана, хлорид-серебряного электрода (ХСЭ) сравнения, помещенного в капилляр Лuggина и титанового нерастворимого катода. Использовалась трехэлектродная схема подключения. Потенциостат IPC-Pro L. Электролит – 1,2 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  с рН 3,5. Обработка проводилась при постоянном потенциале.

Снимки поверхности получали на конфокальном лазерном микроскопе LEXT-OLS 4100, состав поверхности – на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu EDX-7000.

Коррозионные испытания проводились по ускоренной схеме в камере солевого тумана Ascott S450ip при температуре 35-38 °С, влажности 100% и концентрации NaCl 50 г/л.

### Экспериментальная часть

Износостойкие хромовые покрытия не обеспечивают надежной защиты металла-основы от коррозии, ввиду наличия в хромовых слоях развитой сети микротрещин. Предположено, что сквозь трещины хромовых покрытий можно проводить электрохимическое анодное фосфатирование открытых участков стальных подложек. Образующиеся фосфаты железа поднимаются по трещинам и заполняют их, сокращая анодную площадь поверхности детали и формируя вторую фазу КП.

Проверялась возможность создания нерастворимых фосфатов в трещинах хромовых покрытий. Для этого снимались анодные поляризационные кривые (АПК) на стали, стали покрытой хромом и хроме на медной подложке (рис. 1).

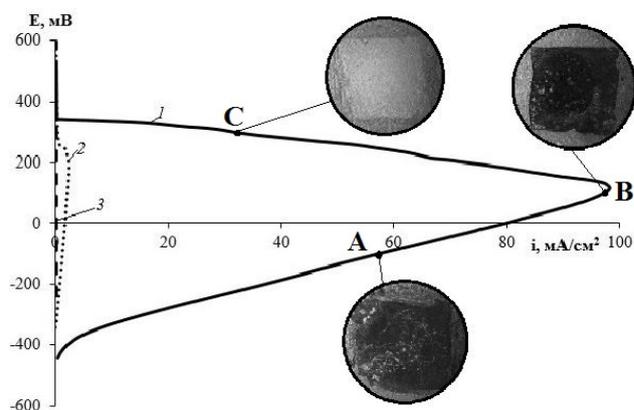


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые на стали (1), стали покрытой 22 мкм хрома (2) и 32 мкм хрома на медной подложке (3) в растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (1,2 моль/л; pH 3,5)

На зависимости (1) высокая анодная плотность тока, а на зависимости (3) она близка к нулю. Из этого следует, что при анодной поляризации в данном растворе сталь будет растворяться, а хром – нет. На кривой (2) можно заметить небольшой пик растворения металла. С учетом нерастворимости хрома в данном растворе, это говорит о присутствии в хромовом покрытии трещин, через которые протекает процесс растворения стальной подложки.

Исходя из АПК (1), выбирали оптимальные условия фосфатирования стали. Поддерживая постоянные потенциалы и снимая транзиенты плотностей тока, нанесли покрытия на три образца: образец А – -100 мВ, образец В – 100 мВ и образец С – 300 мВ. Фотографии полученных покрытий представлены на рисунке 1. Покрытие образца А получилось чрезвычайно рыхлым, образца В – более плотным, а образца С – светлым, практически незаметным. Снятые транзиенты плотностей тока представлены на рисунке 2. Быстрее всего ток падает на образце, обработанном при потенциале активно-пассивного состояния металла.

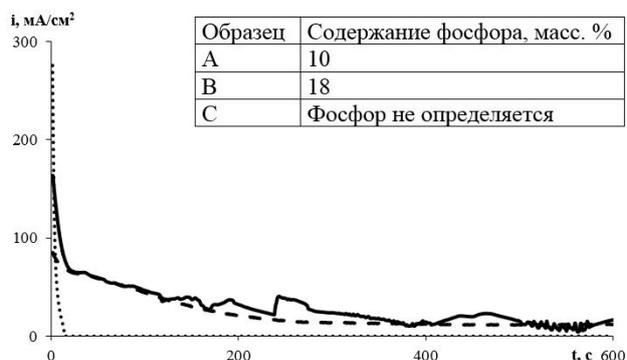


Рис. 2. Транзиенты плотностей тока образцов: А (-100 мВ), В (100 мВ), С (300 мВ) в растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (1,2 моль/л; pH 3,5)

Для определения состава полученных пленок для образцов провели рентгенофлуоресцентный анализ (рис. 2). Наивысшее содержание фосфора в покрытии В, в покрытии С фосфор не определяется. Решено в дальнейшем проводить фосфатирование при критическом потенциале и выше, т.к. покрытия в более катодной области получают слишком пористыми и не обеспечивают надежной защиты от коррозии.

Для выбора оптимальных условий формирования КП сняли АПК на стальной подложке, покрытой 30 мкм хрома. Исходя из полученной зависимости выбрали оптимальные режимы фосфатирования хромированных изделий: 0 и 300 мВ, соответствующие пику растворения и устойчивому пассивному состоянию металла соответственно. В процессе экспериментов выяснили, что слишком длительная обработка может вызывать рост анодной плотности тока, вероятно, вследствие расширения трещин покрытия под давлением образующихся фосфатов. Также, по снимкам поверхностей образцов, полученных с помощью конфокального микроскопа, определили, что электрохимическое фосфатирование повышает трещиноватость хромовых слоев.

Стальные образцы с 3 мкм хрома подвергли разным способам фосфатной обработки и измерили их стационарные потенциалы в растворе NaCl (3%) (рис. 4).

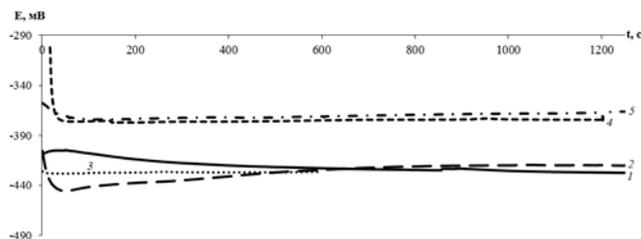


Рис. 4. Установление потенциалов свободной коррозии образцов: 1 (без обработки), 2 (0 мВ, 7000 с), 3 (0 мВ, 225 с), 4 (300 мВ, 7000 с), 5 (0 мВ, 1800 с; 300 мВ, 1200с) в растворе NaCl (3 г/л)

Образцы, подвергнутые фосфатированию при потенциале устойчивого пассивного состояния, проявили менее электроотрицательный потенциал в коррозионной среде, что говорит о более высоких защитных характеристиках покрытий (позднее этот вывод подтвердили испытаниями в камере соляного тумана).

### Заключение

В работе показана возможность анодного фосфатирования стали в дефектах хромовых покрытий. Получено новое композиционное покрытие хром-графит-фосфаты железа и изучены его защитные способности на стали. Выяснено, что электрохимическое анодное фосфатирование смещает бестоковый потенциал системы в растворах хлорида натрия в область более положительных значений, что может свидетельствовать о замедлении коррозионного разрушения стали через хромовые покрытия.

### Список литературы

1. Азарко О.Е. и др. Электроосаждение толстых твердых хромовых покрытий из электролитов на основе трехвалентного хрома // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – Т. 5, № 4. – С. 25-32.

2. Кузнецов В.В. и др. Кинетика катодной реакции в электролитах на основе сульфата трехвалентного хрома // Электрохимия. – 1999. – Т.35, № 6. – С. 779-780.

3. Abd El Rehim S.S., Ibrahim M.A.M., Dankeria M.M. Thin films of chromium electrodeposition from a trivalent chromium electrolyte // Trans IMF. 2002. Vol. 80. № 1. P. 29-33. DOI 10.1080/00202967.2002.11871424.

4. Винокуров Е.Г. и др. Системный анализ эффективности и конкурентоспособности технологии хромирования // Теоретические основы химической технологии. – 2016. – Т.50, № 5. С. 551-560.

5. Данилов. Ф.И., Проценко В. С., Гордиенко В.О. Электродные процессы при электроосаждении покрытий хром-углерод из растворов солей Cr (III) с добавками карбамида и муравьиной кислоты // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, №5. – С. 536-543.

6. Винокуров Е.Г. и др. Получение и свойства неорганических композиционных покрытий с детонационными наноалмазами // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 390-393.

7. Поляков Н.А. и др. Защитная способность композиционных хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных растворов-суспензий Cr (III) с добавками наночастиц SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и MoS<sub>2</sub> // Практика противокоррозионной защиты. – 2013. – Т. 70, № 4. – С. 63-65.

8. Железнов Е.В., Кузнецов В.В. Композиционные хромовые покрытия с ультрадисперсными частицами VN<sub>ворц</sub> и WC, получаемые из электролитов на основе Cr (VI) // Гальванопластика и обработка поверхности. – 2017. – Т. 25, № 1. – С. 34-40.

9. Surviliene S., Češuniene A., Juškeenas R. Effect of carbide particles on chromium electrodeposition and protective properties of chromium // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2004. Vol. 82. № 5-6. P. 185-189. DOI: 10.1080/00202967.2004.11871588.

10. Графушин Р.В. и др. Электроосаждение и физико-механические свойства композиционных покрытий на основе хрома с различными модификациями углерода // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2018. – Т.26, № 2. – С. 26-32.

11. Абрашов А.А. и др. Совершенствование технологии нанесения фосфатных слоев // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. 20, №4. – С. 41-46.

12. Ваграмян Т.А. и др. Фосфатирование. Современное состояние и перспективы развития в России // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – №2. – С. 20-27.

УДК 546.6; 546.56; 546.76; 546.72

Хейн Т.А.

## ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИЯ И СЕДИМЕНТАЦИЯ В ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СМЕСИ ГИДРОКСИДОВ ТЯЖЁЛЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

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

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

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

+7(915)332-23-18 [spiritlay@yandex.ru](mailto:spiritlay@yandex.ru)

*В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований по электрофлотационного и седиментационного процесса в очистке сточных вод от гидроксидов тяжелых и цветных металлов в присутствии флокулянтов и поверхностно-активных веществ (ПАВ). Было установлено, что эффективности степени извлечения очистки сточных вод в процессе электрофлотационный 97% и седиментационный 95%.*

**Ключевые слова:** очистка сточных вод; электрофлотация, седиментация, фильтрация, железо, никель, цинк, кобальт и медь, флокулянты и ПАВ.

## ELECTROFLOTATION AND SEDIMENTATION IN THE WASTEWATER FROM THE MIXTURE OF HYDROXIDES OF HEAVY AND NON-FERROUS METALS

Hein T.A.

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

*In this paper, the results of experimental studies on electroflotation and sedimentation process in wastewater treatment from heavy and non-ferrous metal hydroxides in the presence of flocculants and surfactants (PAV). It was founded that the efficiency and recovery rate of wastewater treatment in the process of electroflotation 97% and sedimentation 95%.*

**Keywords:** wastewater treatment; electroflotation, sedimentation, filtration, iron, nickel, zinc, cobalt, copper, flocculants and surfactants (PAV).

Сточные воды причиняют большой вред окружающей среде, когда они выпускаются как промышленные отходы загрязняя водные ресурсы. Существует много различных способов очистки, которые могут быть в целом распределены по трем основным группам, на основе применяемых подходов: механические, химические, физико-химические или биологические методы очистки [1].

Электрофлотационный процесс (ЭФП) все чаще находит применение в технологиях очистки сточных вод, позволяя извлекать взвешенные вещества труднорастворимых соединений тяжелых, цветных металлов и эмульсий органических веществ. В литературе ограничены сведения о факторах, влияющих на кинетику и эффективность извлечения трудно растворимых соединений тяжёлых и цветных металлов (ИТМ) из многокомпонентных систем, содержащих поверхностно-активные вещества (ПАВ). На практике ЭФ метод часто применяют для очистки сточных вод гальванических производств [2].

Седиментационный процесс (СП), при котором происходит осаждение твердых частиц из сточных вод, является одним из наиболее простых эффективных способов очистки. Когда тяжелые твердые частицы вещества оседают, последующий процесс очистки стоков становится относительно легким [3]. Как правило при концентрации более 100 мг/л - седиментации протекает эффективно.

Одной из актуальных проблем является повышение эффективности процесса электрофлотационного и седиментационного извлечения гидроксидов металлов в составе многокомпонентных систем. Основной подход электрофлотационной обработки связан с формированием на первом этапе гидроксидов металлов с последующим отделением дисперсной фазы в процессе седиментации, электрофлотации и фильтрации.

В настоящей работе были проведены опыты по электрофлотационному извлечению смеси гидроксидов цветных металлов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) из модельных сточных вод и исследовано влияние флокулянтов и поверхностно-активных веществ различной природы (катионной, анионной, неионной) на эффективность степени извлечения электрофлотационного и седиментационного процесса из сульфатных систем в присутствии сульфат натрия, подробно описанная в работе [1].

Анализ раствора на содержание в нем ионов меди, никеля, цинка, железа и кобальта проводили методом на приборе КВАНТ-АФА атомно-абсорбционным. Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Для полного растворения гидроксидов после отбора пробы в мерную колбу добавляли несколько миллилитров концентрированной  $\text{HNO}_3$ .

Основным параметром, определяющим эффективность ЭФП, является степень извлечения дисперсной фазы  $\alpha$ :

$$\alpha_{ЭФ} = [(C_{исх} - C_{ост}) / C_{исх}] * 100\%,$$

где  $C_{исх}$ ,  $C_{ост}$  - соответственно исходная и остаточная концентрация дисперсной фазы в водной среде, г/м<sup>3</sup> (мг/л).

Эффективность седиментации, СП цветных металлов оценивают по степени извлечения  $\beta$ , %:

$$\beta = [H_2 - H_1] * 100 \%,$$

Где  $H_1$  - Исходная высота столба жидкости (500 мл);  $H_2$  - высота столба осветленной жидкости (мм).

Для приготовления модельных растворов с заданной концентрацией к пробе исходного раствора ионов металла последовательно добавляли  $Na_2SO_4$  1 г/л для обеспечения электропроводности,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  20 мг/л,  $\Sigma Me$  100 мг/л и 5 мг/л требуемого ПАВ либо флокулянта, объем рабочего

раствора составил 500 мл. pH раствора до нужного значения доводили с помощью растворов NaOH и  $H_2SO_4$  рабочая область  $pH=10 \pm 0,2$  ед.

В работе использовались следующие реактивы:  $FeCl_3 \times 6H_2O$ ,  $NiSO_4 \times 7H_2O$ ,  $ZnSO_4 \times 7H_2O$ ,  $CoSO_4 \times 7H_2O$ ,  $CuSO_4 \times 5H_2O$ ,  $Na_2SO_4$  квалификации х.ч. Модельные растворы готовились на дистиллированной воде.

Контроль pH осуществляли с помощью pH-метра (иономера) pH-410 со стандартными стеклянным (ЭСК-1060/7) и хлоридсеребряным электродами.

Схема лабораторной электрофлотационной (А) и седиментационной (Б) установки представлена на рисунке 1. Дополнительную фильтрацию проб осуществляли с помощью фильтровальной бумаги. (ТУ 2642-001-13927158-2003, d пор= 1 мкм)

Методика проведения электрофлотационного эксперимента подробно описана в литературе [2].

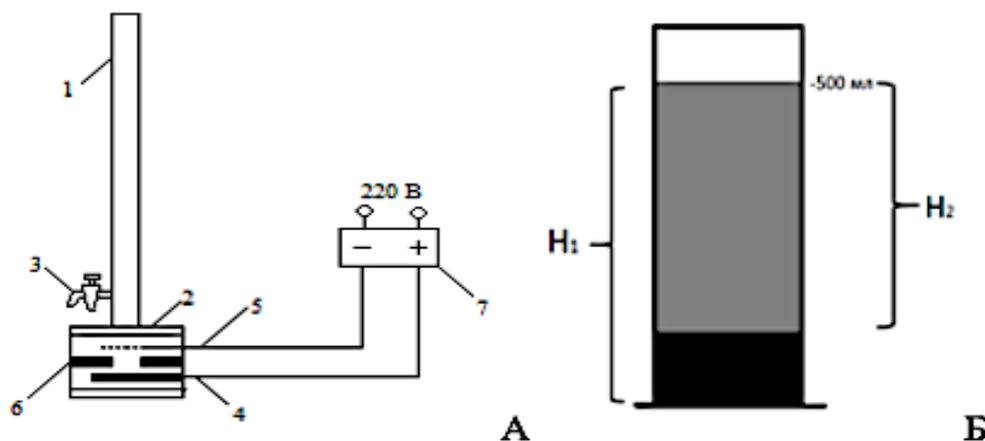


Рис 1. Схема лабораторной установки по исследованию процессов электрофлотации(А), седиментации(Б).

А, 1 - колонна электрофлотатора; 2 - электродный блок; 3 - вентиль; 4 - анод; 5 - катод; 6 - резиновая прокладка; 7 - источник постоянного тока и Б,  $H_1$  - исходная высота столба жидкости (500 мл);  $H_2$  - высота столба осветленной жидкости (мм)

Исследование влияние природы ПАВ и флокулянтов на электрофлотационное и седиментационное извлечение гидроксидов цветных металлов многокомпонентного раствора проводилось при ранее определенном оптимальном значении  $pH=10 \pm 0,2$  ед при концентрации  $\Sigma Me$  100 мг/л и поверхностно-активных веществ 5 мг/л [2].

Экспериментальные данные представлены в виде зависимости степени извлечения электрофлотации ( $\alpha$ ,%) и степени осветления в процессе седиментации ( $\beta$ ,%) от времени, для всех исследованных ионов металлов в присутствии флокулянтов и ПАВ в составе 5-ти компонентной системы.

В таблице 1 представлены экспериментальные результаты, показывающие влияние времени проведения процесса на эффективность электрофлотационного и седиментационного процессов извлечения гидроксидов цветных

металлов многокомпонентного раствора при времени обработки 10 и 30 минут.

В таблице 1 представлены данные по степени извлечения всех металлов  $\alpha \Sigma Me = \alpha_{Fe} + \alpha_{Ni} + \alpha_{Zn} + \alpha_{Co} + \alpha_{Cu}$ : указанная величина  $\alpha \Sigma Me$  позволяет оценить эффективность извлечения всех компонентов. В случае необходимости можно сделать анализ величины степени извлечения по каждому отдельному иону металлов.

Процесс электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов металлов протекает достаточно эффективно, степень извлечения составляет 92% за 10 минут обработки и увеличивается незначительно через 30 минут. Введение катионного и анионного флокулянтов несколько интенсифицируют процесс и повышают его эффективность. Неионогенный флокулянт FERROCUYL 8737 незначительно подавляет процесс. Установлено негативное влияние неионогенного флокулянта PRAESTOL 2500, степень извлечения снижается на 30%.

Таблица 1. Влияние добавок на интенсивность и эффективность электрофлотационного и седиментационного процесса извлечения смеси гидроксидов  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ 

Система	Процесс			
	ЭФП	СП	ЭФП	СП
	Время, мин			
	10		30	
Без Добавок (Флокулянт и ПАВ)	92	91	96	93
(Флокулянт) PRAESTOL 859 (К)	94	92	97	94
(Флокулянт) PRAESTOL 2503 (А)	94	92	95	94
(Флокулянт) FERROCUYL 8737 (Н)	90	89	92	92
(Флокулянт) PRAESTOL 2500 (Н)	64	88	62	91
(ПАВ) ХЭВ (К)	72	91	91	93
(ПАВ) ALM-10 (Н)	17	92	86	95
(ПАВ) ПРЕПАРАТ ОС-205 (Н)	56	92	83	95
(ПАВ) NaDDS II (А)	89	88	77	91

Условия эксперимента:  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  20 мг/л,  $\Sigma Me$  100 мг/л;  $Na_2SO_4$  1 г/л; pH = 10;  $i_v = 0.4$  А/л;  $C_{орг. комп.} = 5$  мг/л

Изученные ПАВ подавляют процесс электрофлотационного извлечения 5-ти компонентной смеси гидроксидов металлов. Сильнее всего негативное влияние выражено для неионогенного ПАВ АЛМ-10, степень извлечения не превышает 20%.

Седиментационный процесс показывают, что степень осаждения практических не повышается для всех металлов в присутствии анионных, катионных и неионогенных флокулянтов и ПАВ - степень извлечения составляет 93-95%.

Определено, что вводимые ПАВ и флокулянты не оказывают существенного влияния на процесс осаждения смеси гидроксидов исследуемых металлов, который протекает достаточно эффективно, степень извлечения находится на уровне

88 – 92% в первые 10 минут процесса, увеличиваясь на 3 – 5 % в течении 30 минут.

Проведенные исследования показывают, что для очистки сточных вод от взвешенных веществ (труднорастворимый соединения) цветных металлов (Fe, Ni, Zn, Co, Cu) оба метода дают высокие результаты ( $\alpha = 93-95\%$ ). В том же время при организации технологического процесса схема электрофлотационной очистки содержит меньше количество стадий так как электрофлотация извлекает ВВ, а седиментация - только концентрирует затруднение.

Сравнение характеристик извлекаемых осадков смеси гидроксидов цветных металлов представлены далее в таблице 2.

Таблица 2. Сравнение характеристик осадков, полученных в ходе очистки сточных вод электрофлотационным и седиментационным методами

Характеристика	Электрофлотационный Процесс	Седиментационный Процесс
Тип осадка	флотошлам	гальваношлам
Фильтруемость	хорошо	хорошо
Объём осадка	2%	10%
Влажность	93-95%	99%

Отметим, что энергозатраты на стадии обезвоживания осадка по схеме – седиментации возрастает в 5-8 раз за счёт разных объёмов и разной влажности.

Преимущество седиментации – возможность обработки сточных вод с высоким содержанием взвешенных веществ 500 – 1000 мг/л.

Достоинство электрофлотации в высокой скорости и эффективности процесса извлечения, а также низких энергозатратах.

В ходе изучения процессов электрофлотации и седиментации в очистке сточных вод содержащих смеси гидроксидов тяжёлых и цветных металлов проанализировано влияние поверхностно-активных веществ и флокулянтов различной природы на эффективность процесса очистки.

### Список литературы

- Колесников, В.А. Оборудование, технологии и проектирование систем очистки сточных вод /В.А. Колесников [и др.] – М.: ДеЛи плюс, 2016. – с 289.
- Хейн Т.А., Колесников В.А. Влияние природы ПАВ и флокулянта на электрофлотационный процесс извлечения смеси гидроксидов цветных металлов из сточных вод гальванохимических производств // Гальванотехника и обработка поверхности – 2018. Т. 26 № 4. – С 51 – 58.
- Колесников В.А, Ильин В.И. Экология и ресурсосбережение электрохимических производств. Учебное пособие по курсу <<Механические и физико-химические методы очистки сточных вод>>. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. – 2004. 40-52 с.

УДК 541.135

Шашкова Т.М., Горончаровская И.В., Царькова Т.Г., Евсеев А.К.

## ВЛИЯНИЕ ПРЕДОБРАБОТКИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРУЕМЫХ КОМПОЗИТОВ

**Шашкова Татьяна Михайловна**, студентка 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

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

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

**Горончаровская Ирина Викторовна**, к.х.н., старший научный сотрудник Отделения общей реанимации, e-mail: [goririna22@gmail.com](mailto:goririna22@gmail.com);

ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», Москва, Россия

129090, Москва, Б. Сухаревская площадь, д.3

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

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

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

**Евсеев Анатолий Константинович**, д.х.н., ведущий научный сотрудник Отделения общей реанимации

ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», Москва, Россия

129090, Москва, Б. Сухаревская площадь, д.3

*В настоящей работе исследовано влияние предобработки активированного угля марки Norit RXS в растворе пиррола на конечные характеристики синтезируемых композитов. Установлено, что предварительное выдерживание активированного угля в растворе пиррола перед синтезом влияет на величину потенциала при разомкнутой цепи и pH композитов. Выявлено, что длительность предварительной обработки угля в растворе пиррола также влияет на указанные показатели.*

**Ключевые слова:** активированный уголь, полипиррол, электрохимическая полимеризация, предобработка

## INFLUENCE OF ACTIVATED CARBON PRETREATMENT ON CHARACTERISTICS OF ELECTROCHEMICALLY SYNTHESIZED COMPOSITES

Shashkova T.M., Tsarkova T.G., Goroncharovskaya I.V.\*, Evseev A.K.\*

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

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

*In this paper the influence of activated carbon Norit RXS pretreatment in pyrrole solution on characteristics of the synthesized composites was studied. It was established that the preliminary treatment of activated carbon in the pyrrole solution before synthesis affects the open circuit potential and pH of the composites. It was obtained that the duration of pretreatment of activated carbon in a pyrrole solution affects these parameters as well.*

**Keywords:** activated carbon, polypyrrole, electrochemical polymerization, pretreatment

Создание эффективных и гемосовместимых сорбентов для удаления из организма токсических веществ с помощью гемо- или плазмсорбции остается важным направлением в медицине в настоящее время. В сорбционных колонках могут использоваться как специфические сорбенты (например, на основе ионообменных смол с иммобилизованными специфическими лигандами [1]), так и неспецифические сорбенты, такие как активированный уголь [1, 2]. Несомненным преимуществом неспецифических сорбентов является их высокая адсорбционная активность и невысокая стоимость, однако существенным недостатком является их способность адсорбировать не только необходимые токсические вещества, но также и другие компоненты крови. Кроме того, зачастую немодифицированные активированные угли являются агрессивными по отношению к

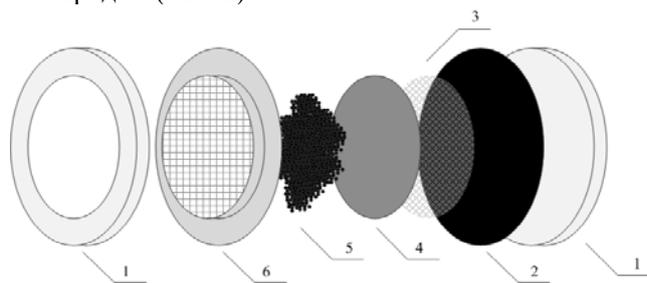
клеткам крови, что обусловлено их природой. Придание активированным углям биосовместимых свойств без потери их адсорбционной активности является актуальной задачей. Возможным путем достижения биосовместимости активированных углей является их электрохимическое модифицирование, как посредством поляризации до определенных потенциалов [3], так и посредством электрохимической полимеризации на поверхности угля проводящих полимеров [4].

Активированный уголь Norit RXS может являться потенциальным материалом для создания гемосорбентов, поскольку он имеет низкую зольность и высокую удельную площадь - порядка 1200 м<sup>2</sup>/г и является микро-мезопористым углем. Однако немодифицированный уголь Norit RXS оказывает травмирующее действие по отношению к клеткам вследствие высокой щелочности (pH > 9).

Ранее на примере угля марки АГ-3 было показано, что электрохимическое модифицирование поверхности угля проводящим полимером полипирролом позволяет добиваться гемосовместимости угля [4]. Поэтому можно предположить, что модифицирование угля Norit полипирролом также позволит улучшить его свойства. В работе [5] при исследовании композитов на основе угля АГ-3 было сделано предположение, что пленка полипиррола покрывает преимущественно макропоры активированного угля [5], однако микро и мезо поры остаются не покрытыми полимером, что может являться причиной дополнительного подщелачивания среды, в которой находится уголь. Поскольку молекула пиррола имеет размер, меньше, чем диаметр микро и мезо пор, то она может адсорбироваться в порах микро-мезопористого активированного угля. В работе [6] указано, что при модифицировании активированного угля производили его предварительное выдерживание в растворе мономера до 16 часов для адсорбции последнего, однако не было приведено данных о том, влияет ли длительность предварительного выдерживания на конечные характеристики угля. Поэтому исследование этого представляется нам весьма актуальным.

Таким образом, целью данной работы является исследование влияния предварительной обработки активированного угля в растворе мономера пиррола на конечные характеристики синтезированного композита.

В качестве объекта исследования в работе был выбран экструдированный активированный уголь марки Norit RXS. Электрохимическую полимеризацию пиррола на поверхности активированного угля проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с насыпным рабочим электродом (Рис. 1).



**Рис. 1** Схема ячейки для полимеризации пиррола на активированном угле: 1 – корпус, 2 – прокладка, 3 – токоподвод, 4 – токоподвод из термически расширенного графита, 5 – активированный уголь, 6 – сетка

Активированный уголь поляризовали в течение 1 часа при потенциале +800 мВ (относительно нас. Ag/AgCl) в растворе 0,15М NaCl, содержащем 0,1М пиррол. Для выявления влияния предварительной обработки угля на его конечные характеристики, полимеризацию на поверхности активированного угля проводили без предварительного выдерживания в растворе мономера, а также при выдерживании угля в течение 1, 2 и 5 суток. После проведения

электрохимической полимеризации, активированный уголь тщательно отмывали от остатков мономера и хранили в растворе 0,15М NaCl.

Измерение величин потенциалов углей при разомкнутой цепи (ПРЦ) проводили по методу [7], рН растворов хранящихся углей определяли с помощью рН метра Ф360 (Beckman Coulter).

Результаты мониторинга величин ПРЦ (1) и рН (2) немодифицированного угля и полученных композитов [АУ/ПП/СГ] с различным временем предварительного выдерживания в растворе мономера приведены на Рис. 2.

Было обнаружено, что модифицирование поверхности активированного угля Norit RXS 1 полипирролом приводило к смещению величин ПРЦ полученных композитов в область более положительных значений (Рис. 2 (а)), которое, вероятно, обусловлено как анодным окислением поверхности угля, так и влиянием осажденной пленки полипиррола. Считается, что кислотно-основные свойства углей определяются в основном составом и концентрацией кислородсодержащих функциональных групп на поверхности углей [8]. Таким образом, обработка поверхности АУ различными методами позволяет управлять их свойствами. Так, ранее [5] на примере угля АГ-3 было показано, что электрохимическая полимеризация пиррола на его поверхности приводит к увеличению содержания кислых групп. В то же время у полученных композитов происходило смещение величин рН в область более кислых значений по сравнению с исходным углем (Рис.2 (б)). Кроме того, было выявлено, что длительность предварительной обработки угля в растворе мономера также влияет на ПРЦ и рН получаемых композитов. Так, величина ПРЦ композита [АУ/ПП/СГ] без предварительного выдерживания к 30 суткам хранения достигал значения 209 мВ ( $\Delta$ ПРЦ = 39 мВ), композит, выдержанный 1 сутки – 186 мВ ( $\Delta$ ПРЦ = 36 мВ), 2 суток – 176 мВ ( $\Delta$ ПРЦ = 31 мВ) и 5 суток – 163 мВ ( $\Delta$ ПРЦ = 27 мВ). Стоит отметить, что немодифицированный уголь за месяц хранения также достиг потенциала, близкого к углям, покрытым полипирролом – 170 мВ, однако величина ПРЦ сместилась на 147 мВ относительно исходного значения. Более существенные изменения наблюдались при мониторинге величин рН полученных композитов. Так, значение величины рН композита [АУ/ПП/СГ] без предварительного выдерживания к 30 суткам хранения установилась на уровне 8, 1 суток – 7,6, 2 суток – 7,6 и 5 суток – 7,3. Величина рН немодифицированного угля через месяц хранения составила 8,6. В целом, более длительное выдерживание угля до проведения полимеризации приводило к снижению величин как ПРЦ, так и рН полученных композитов, что позволило улучшить их характеристики. Однако выдерживание угля в растворе мономера более 1 суток не приводило к значимым изменениям как величин ПРЦ углей, так и их рН.

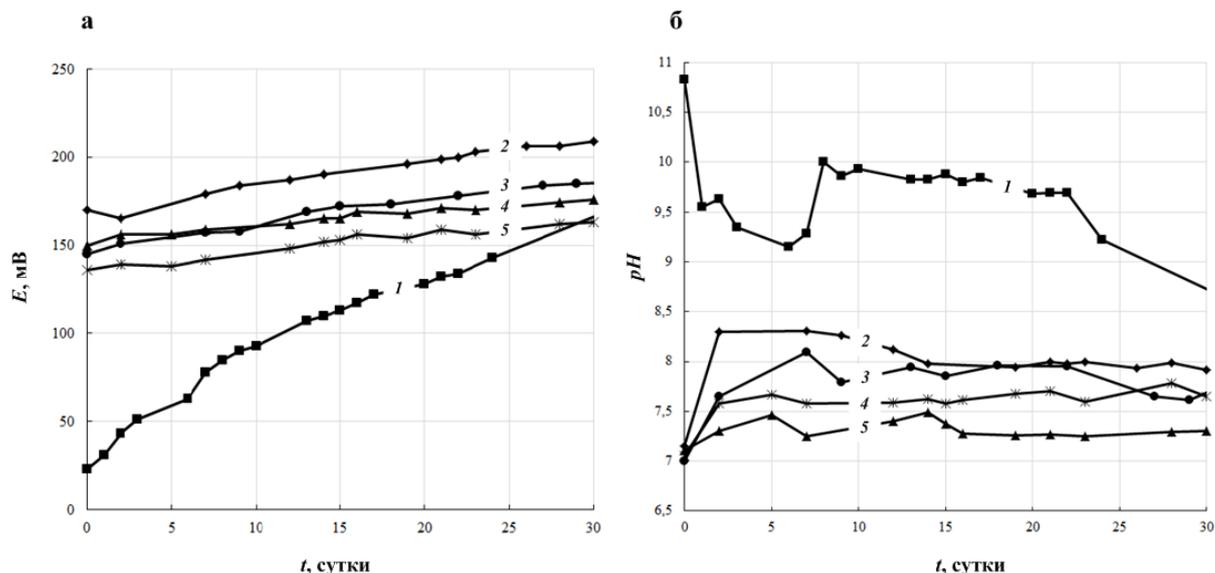


Рис. 2 Мониторинг ПРЦ (а) и pH (б) активированного угля Norit RXS в процессе хранения в 0,15M NaCl: 1 - немодифицированный уголь; 2 – уголь без предварительного выдерживания; 3 – уголь, выдержанный в течение 1 суток; 4 - уголь, выдержанный в течение 2 суток; 5 - уголь, выдержанный в течение 5 суток.

Таким образом, предварительная обработка активированного угля в растворе пиррола в течение суток позволяет улучшить характеристики получаемых композитов за счет снижения величин потенциала при разомкнутой цепи углей и приближения значений pH к нейтральным значениям. Обнаруженный эффект, вероятно, связан с адсорбцией мономера в порах угля и дополнительным блокированием поверхностных функциональных групп.

#### Список литературы

1. Морозов А.С., И.В. Бессонов, А.В. Нуждина и др. Сорбенты для экстракорпорального удаления токсических веществ и молекул с нежелательной биологической активностью (обзор) // *Общая реаниматология*. – 2016. – Т. 12. - №6. – С. 83-107.
2. Пьянова Л.Г. Углеродные сорбенты в медицине и протеомике // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2011. - №19. – С. 113-122.
3. Goldin M.M., Volkov A.G., Goldfarb Y.S. [et al.] *Electrochemical Aspects of Hemosorption* // *J. Electrochem. Soc.* - 2006. - V. 153. - P. J91-J99.
4. Khubutiya M.Sh., Goldin M.M., Stepanov A.A. [et al.] The effect of electrochemically polymerized pyrrole on the physicochemical properties and biological activity of carbon materials // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – P. 1146-1151.
5. Вольфкович Ю.М., Горончаровская И.В., Евсеев А.К. и др. Влияние электрохимического модифицирования активированных углей полипирролом на их структурные характеристики, состав поверхностных соединений и адсорбционные свойства // *Электрохимия*. – 2017. – Т. 53. - №12. – С. 1517-1528.
6. Hong S., Cannon F.S., P. Hou [et al.] Adsorptive removal of sulfate from acid mine drainage by polypyrrole modified activated carbons: Effects of polypyrrole deposition protocols and activated carbon source // *Chemosphere*. – 2017. – V. 184. – P. 429-437
7. Goldin M.M., Kolesnikov V.A., Khubutiya M.S. [et al.] Open circuit potential shifts of activated carbon in aqueous solutions during chemical and adsorption interactions // *J. Appl. Electrochem.* – 2008. – V. 38. - №10. – P. 1369-1374.
8. Bansal R.C., Goyal M. *Activated Carbon Adsorption*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005. 472 p.

УДК 546.56;546.47;546.72;546.6

Щербакова Л.А., Хейн Тху Аунг, Колесников А.В.

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО – АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ФЛОКУЛЯНТОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО СОВМЕСТНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ Zn И Ni ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

**Л.А. Щербакова**, магистрант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, РХТУ им. Менделеева, Москва.

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

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

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

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

+7(915)055-58-03 [lara.sherbakova@gmail.com](mailto:lara.sherbakova@gmail.com)

*Изучена эффективность электрофлотационного процесса совместного извлечения гидроксидов никеля и цинка при концентрации 50 мг/л. Изучена роль ПАВ и флокулянтов (веществ катионной природы) в зависимости от состава фонового электролита. В результате было установлено, что степень извлечения при оптимальных условиях составляет 99%, что свидетельствует об эффективности процесса электрофлотационного извлечения.*

**Ключевые слова:** Электрофлотация, фильтрация, сточные воды, цинк, никель, ПАВ, флокулянт.

## THE INFLUENCE OF SURFACE - ACTIVE SUBSTANCES AND FLOCCULANTS OF THE EFFICIENCY OF ELECTROFLOTATION FOR THE JOINT EXTRACTION OF IONS OF ZN AND NI FROM WASTEWATER

Shcherbakova L.A., Hein Thu Aung, Kolesnikov A.V.

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

*The influence of the efficiency of the flotation process for the joint extraction of ions of Nickel and zinc at a concentration of 50 mg/l. Studied the role of surfactant and flocculant substances of cationic nature, depending on the composition of the background electrolyte. The efficiency of their electroflotation extraction of Nickel and zinc ions was determined. It is established that the process of electroflotation extraction is effective, the degree of extraction under optimal conditions is up to 99%.*

**Keywords:** Electroflotation, filtration, waste water, zinc, nickel, PAV, flocculant.

Типичный процесс очистки сточных вод от ионов различных металлов (Ni, Zn и др.) предполагает изменение pH посредством добавления различных химических растворов. Это приводит к образованию взвешенных частиц дисперсной фазы труднорастворимых соединений, значительную часть которых составляют гидроксиды и оксиды соответствующих металлов. Взвешенные частицы удаляются из сточных вод осаждением, фильтрованием или электрофлотацией. Для повышения эффективности процесса удаления коллоидных частиц дисперсной фазы в сточные воды добавляют различные органические или неорганические соединения или их смеси. Такая обработка изменяет поверхностные свойства взвешенных частиц дисперсной фазы, в частности, значение  $\xi$ -потенциала, который является своего рода индикатором процесса коагуляции и эффективности воздействия вводимых добавок.

У многих оксидов и гидроксидов в области pH 5-10 происходит полная комплектация потенциалообразующего слоя, т.е. все противоионы находятся в адсорбционном слое. В этом случае  $\xi$ -потенциал становится равным нулю, наблюдается изоэлектрическая область, в которой возможно

наиболее полное удаление частиц твёрдой фазы методом электрофлотации.

Эффективным методом очистки промышленных сточных вод является метод электрофлотации (ЭФ). Его главные преимущества - высокая скорость электрофлотационного процесса и интенсивное выделение дисперсной фазы в пенный продукт. Извлечение загрязнения происходит путём «прилипания» коллоидных частиц к пузырькам газа  $H_2$  и  $O_2$ , всплывание которых обеспечивает высокую эффективность удаления загрязнения. Одной из важнейших задач охраны окружающей среды является обезвреживание токсичных отходов, которые образуются на производственных предприятиях [1].

Сточные воды гальванохимического производства содержат большое количество токсичных компонентов, таких как  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ , анионы  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ , а также большое количество различных ПАВ: ОС-20, NaDDS, NaDBS, ALM-10, ПЭО-1500 и другие загрязнения.

Поверхностно-активные вещества и других органические загрязнения попадают в сточные воды гальванического производства, тем самым осложняя

очистку техногенных отходов. Анализ показал, что присутствующие органические вещества можно разделить на несколько групп:

**Группа 1**

Лиганды для комплексообразования с ионами металлов (Cu, Ni, Zn, Cd);

- Тартрат, ЭДТА, пирофосфат

- Сульфонаты, этаноламин, диэтиламин, триэтиламин, органические кислоты и др.

**Группа 2**

Поверхностно-активные вещества для обезжиривания, травления, в процессах обработки поверхности.

Неионогенные ПАВ: ОП-7, ОП-10, Синтанол, NaDDS, NaDBS.

**Группа 3**

Ингибиторы коррозии при обработке поверхности. Cu, Al, стали.

- Бензотриазол, катионные ПАВ.

**Группа 4**

Смывки для удаления полимерных композиций, лаков, окраски.

- Растворители: спирты, ацетон, диметилформамид, диэтиламин.

**Группа 5**

Растворы травления (Cu, Sn, Sn-Pb, Al).

- Кислоты: неорганические, органические;

- Органические лиганды;

- Ингибиторы коррозии.

**Группа 6**

Добавки для выравнивания при осаждении металлов (Cu, Ni, Zn).

- Спирты, ПАВ, альдегиды, кетоны.

Влияние ПАВ на электрофлотацию извлечения отдельных гидроксидов Cu, Ni, Zn опубликовано в ряде работ [2].

Важное значение в повышении эффективности ЭФ процесса также имеет размер частицы, так как к большей по размеру частице может присоединиться большее количество пузырьков, что суммарно повышает их подъёмную силу. Поэтому частицы гидроксидов металлов Zn и Ni будут флотироваться лучше, чем ионы этих металлов. Закрепление и удержание частицы на поверхности пузырьков является приоритетным параметром.

В работе рассмотрено влияние природы частиц дисперсной фазы, фонового электролита, используемых ПАВ и флокулянтов на эффективность электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы труднорастворимых соединений никеля и цинка.

Основным параметром, определяющим эффективность ЭФ процесса, является степень извлечения  $\alpha$  дисперсной фазы:

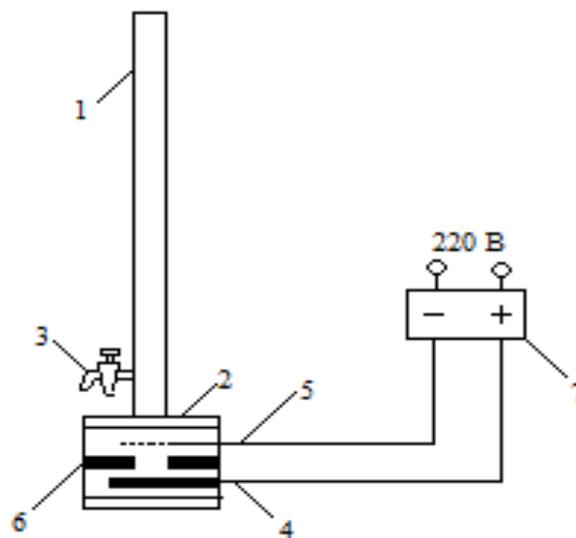
$$\alpha_{ЭФ} = [(C_{исх} - C_{ост}) / C_{исх}] * 100\%,$$

где  $C_{исх}$ ,  $C_{ост}$  - соответственно исходная и остаточная концентрация дисперсной фазы в водной среде, г/м<sup>3</sup> (мг/л).

Схема лабораторной электрофлотационной установки представлена на рисунке 1. В ряде случаев после электрофлотационной очистки проводили дополнительную фильтрацию раствора с помощью обезоленных фильтров «Синяя лента» ТУ 2642-001-13927158-2003. (диаметр пор – 1 мкм).

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

Весьма актуальной задачей для с точки зрения экологии является обезвреживание стоков, содержащих ионы тяжёлых металлов (ИТМ). Схема лабораторной электрофлотационной установки описана в литературе[3].



**Рис. 1. Схема лабораторной установки по исследованию процессов электрофлотации**

1 - колонна электрофлотатора; 2 - электродный блок; 3 - вентиль; 4 - анод; 5 - катод; 6 - резиновая прокладка; 7 - источник постоянного тока

Для приготовления модельных растворов использовались следующие реактивы:  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Na_2SO_4$  квалификации хч. Модельные растворы готовились на дистиллированной воде.

В качестве добавок применялись катионные ПАВ КатаПАВ (Алкилдиметилбензиламмоний хлорид, 50%, вода) и СептаПАВ (Дидецилдиметиламмоний хлорид, 70%, этиленгликоль, вода), и катионный флокулянт марки Zetag-8160 (Полиакриламид, polyacrylamide, ППА).

Экспериментальные результаты влияния ПАВ и флокулянтов на эффективность электрофлотационного извлечения гидроксидов Ni и Zn при значениях pH 8, 9, 10 и 11 приведены в таблице 1.

Таблица 1. Степень электрофлотационного извлечения ионов никель и цинка в зависимости от pH, α%

Время, мин	α%							
	8		9		10		11	
	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn
<b>СептаПАВ</b>								
5	16	73	12	22	5	20	53	4
10	24	86	17	26	58	68	54	5
20	30	88	21	34	80	84	58	59
30+фильтрация	55	94	61	81	93	93	99	99
<b>КатаПАВ</b>								
5	7	21	52	70	2	13	32	27
10	10	24	71	95	37	47	40	36
20	12	24	72	97	93	90	86	89
30+фильтрация	13	40	78	98	97	94	98	98
<b>Флок (Zetag-8160)</b>								
5	4	2	39	76	37	44	83	81
10	6	10	52	90	75	75	94	94
20	9	11	56	92	95	97	99	99
30+фильтрация	12	18	62	94	98	99	99	99

Условия эксперимента:  $Zn^{2+}$ -50 мг/л,  $Ni^{2+}$ -50 мг/л,  $Na_2SO_4$ -1 г/л,  $Сорг$ = 5 мг/л,  $J_v$ -0.4 А/л

В представленных экспериментальных результатах (таблица 1) отметим, что в слабокислой области (pH = 8) процесс извлечения гидроксидов никеля и цинка в присутствии ПАВ и флокулянта ухудшается. Процесс электрофлотации идет не эффективно из-за отсутствия дисперсной фазы.

В области pH = 9 процесс электрофлотации гидроксида цинка улучшается в присутствии катаПАВ и флокулянта (Zetag-8160). При добавлении септаПАВ процесс извлечения гидроксидов цинка и никеля практически не изменился.

В процессе извлечения гидроксидов никеля и цинка при pH = 10 наблюдается положительное изменение, степень электрофлотационного извлечения заметно возросла.

В заключительном эксперименте, в области pH = 11, присутствие ПАВ подавило процесс электрофлотационного извлечения цинка. Наилучший результат электрофлотационного извлечения гидроксидов цинка и никеля достигается при использовании флокулянта (Zetag-8160), α ≈ 99%.

На следующих этапах исследований планируется установить влияние α на эффективность извлечения ионов никеля и цинка, на физико-химические свойства дисперсной фазы (заряд и

размер частиц) при pH 8, 9, 10 и 11 с добавлением  $NH_4OH$ .

*Часть работы выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.*

#### Список литературы

1. Влияние моющего раствора Decordal на основании куменсульфоната натрия на электрофлотационное извлечение Al и Fe [Текст] / Хейн Тху Аунг, Аунг Пьяе, Колесников А.В., Колесников В.А. // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. /РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2018. - Т. 32, № 3. - С. 118 – 120.
2. Хейн Т.А., Колесников В.А. Влияние природы ПАВ и флокулянта на электрофлотационный процесс извлечения смеси гидроксидов цветных металлов из сточных вод гальванохимических производств // . - 2018. Т. 26 № 4. - С 51 – 58.
3. Колесников А.В., Кузнецов В.В., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Роль поверхностно активных веществ в электрофлотационном процессе извлечения гидроксидов и фосфатов меди, никеля и цинка // Теоретические основы хим. технологии 2015. - Том 56. № 1. - С. 3 – 11.

**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 XXXIII**

**№ 8 (218)**

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